



# Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau pyrochlore La Zr O dopé Sr

Da Huo

## ► To cite this version:

Da Huo. Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau pyrochlore La Zr O dopé Sr. Autre. Ecole Centrale Paris, 2015. Français. NNT : 2015ECAP0046 . tel-01297051

**HAL Id: tel-01297051**

**<https://theses.hal.science/tel-01297051>**

Submitted on 2 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



CentraleSupélec

**THÈSE**  
présentée par

**Da HUO**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

**Spécialité : Science de l'ingénieur**

**Laboratoire d'accueil : Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE/LEEL) et Laboratoire de Recherche Conventionné CARactérisation des Matériaux pour l'Energie Nucléaire (CEA/DEN/DANS et CentraleSupélec, SPMS/LRC CARMEN)**

**Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène  
étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau  
pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopé Sr**

**Soutenue le : 25 septembre 2015**

**Devant un jury composé de :**

<b>Pr. Rose-Noëlle Vannier</b>	Professeur à l'ENSCL, Lille	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Xavier Deschanel</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Marcoule	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Léo Mazerolles</b>	Directeur de recherche CNRS, Thiais	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Hichem Dammak</b>	Professeur à l'ECP, Chatenay-Malabry	<b>Président-Examineur</b>
<b>Dr. David Simeone</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Saclay	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Dr. Suzy Surblé</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Saclay	<b>Encadrante</b>
<b>Dr. Gianguido Baldinozzi</b>	Directeur de recherche à l'ECP, Chatenay-Malabry	<b>Membre invité</b>
<b>Dr. Hicham Khodja</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Saclay	<b>Membre invité</b>

**2015ECAP0046**





**THÈSE**  
présentée par

**Da HUO**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

**Spécialité : Science de l'ingénieur**

**Laboratoire d'accueil : Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE/LEEL) et Laboratoire de Recherche Conventionné CARactérisation des Matériaux pour l'Energie Nucléaire (CEA/DEN/DANS et CentraleSupélec, SPMS/LRC CARMEN)**

**Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène  
étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau  
pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopé Sr**

**Soutenue le : 25 septembre 2015**

**Devant un jury composé de :**

**Pr. Rose-Noëlle Vannier**

**Dr. Xavier Deschanel**

**Dr. Léo Mazerolles**

**Pr. Hichem Dammak**

**Dr. David Simeone**

**Dr. Suzy Surblé**

**Dr. Gianguido Baldinozzi**

**Dr. Hicham Khodja**

Professeur à l'ENSCL, Lille

Ingénieur-chercheur CEA, Marcoule

Directeur de recherche CNRS, Thiais

Professeur à l'ECP, Chatenay-Malabry

Ingénieur-chercheur CEA, Saclay

Ingénieur-chercheur CEA, Saclay

Directeur de recherche à l'ECP, Chatenay-Malabry

Ingénieur-chercheur CEA, Saclay

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Président-Examineur**

**Directeur de thèse**

**Encadrante**

**Membre invité**

**Membre invité**

**2015ECAP0046**





## Remerciements

Cette thèse a été financée par le CEA par un contrat de formation par la recherche (CFR). Le laboratoire d'accueil était le CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE situé à Saclay. La majorité de ces travaux a été réalisée au laboratoire de recherche conventionné CARMEN avec l'Ecole Centrale de Paris et le CEA/DEN/DANS.

J'aimerais remercier Mme Rose-Noëlle Vannier et M. Xavier Deschanel, respectivement Professeur à l'ENSCL et Ingénieur-chercheur du CEA-Marcoule, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je suis également honorée par la participation de Monsieur Hichem Dammak, Professeur à l'ECP, à l'évaluation de ce travail. Un grand merci à M. Léo Mazerolles, Directeur de recherche du CNRS, pour avoir accepté d'examiner mon travail et sa disponibilité lors des expériences MET.

Je tiens vivement à remercier M. Gianguido Baldinozzi, Directeur de recherche à l'ECP, pour sa participation au jury de thèse. Je tiens aussi à le remercier pour son aide et ses précieux conseils pendant ces trois années de thèse. Merci à M. Hicham Khodja, Ingénieur-chercheur CEA, de m'avoir accueillie au sein de son équipe au CEA et pour m'avoir permis de mener à bien ce travail et d'avoir participé à mon jury de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à mon directeur de thèse M. David Siméone, Ingénieur-chercheur au CEA, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire (LRC CARMEN), et pour les multiples conseils qu'il m'a donnés.

Je tiens à exprimer mes plus profonds remerciements à mon encadrante Mme Suzy Surblé, Ingénieur-chercheur au CEA, pour sa confiance, son amitié et la qualité de son encadrement scientifique. Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans son soutien et sa patience. Elle m'a beaucoup aidée, que ce soit dans le travail ou dans la vie quotidienne, car la vie n'est pas facile pour une étrangère ! Sans elle, j'aurais sans doute été découragée. Merci beaucoup de m'avoir supportée jusqu'à la fin. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle. Je remercie également très chaleureusement son mari M. Mathieu Fraczekiewicz pour la relecture finale de mon manuscrit.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes ayant contribué à certains résultats. Merci à M. Dominique Gosset, pour sa disponibilité et ses conseils en ce qui concerne les mesures de diffraction des rayons X ainsi que les expériences de frittage sous charge. Je tiens ici à le remercier vivement pour sa gentillesse, sa bonne humeur et sa passion pour les films chinois. Je remercie également M. Patrick Bonnaillie et M. Enrique Vega pour les observations au MEB. C'est grâce à M. Thierry Vandenberghe que les modifications de montage d'impédance sous atmosphère humide ont pu être réalisées. M. Stéphane Urvoy m'a beaucoup aidée dans les polissages et les métallisations de mes échantillons. Je les en remercie vivement. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. Benjamin Villeroy pour les frittages SPS, M. Mickael Bouhier pour les mesures Raman, Mme Florence Porcher pour les expériences de diffraction des neutrons et M. Joel Ribis pour les tests de MET.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon comité de thèse, M. Gérard Gebel, Mme Aurélie Rolle et M. Saïd Obbade, pour les remarques qu'ils ont faites sur mon projet de thèse et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Ces trois ans d'étude m'ont donné énormément des beaux souvenirs, grâce à mes amis et collègues dans le bâtiment 637/639. Je remercie tout d'abord Jim pour les aides techniques et aussi les cours de français au quotidien. Un jour, il existera (peut-être) un dictionnaire des proverbes français « à la Jim » sur le territoire chinois. Je remercie ensuite Cyril qui a illuminé ce bureau gelé, Raphael pour le SOS « grammaire », et Franco pour le soin apporté à mes jolies plantes pendant les vacances. Merci à Didier et Yvan pour les réglages du faisceau. Merci également à Eddy pour m'avoir incitée à créer un compte Facebook. Je n'oublierai évidemment pas de remercier le grand chef pâtissier Sophie pour ses desserts magnifiques et les futurs cours de pâtisserie. Robin pour les expressions très importantes. Je tiens ensuite mes remerciements aux personnes avec qui j'ai passé des très bons moments dans la salle café : Caroline, Mamour, Robin, Pascal, Robert, Joey, David, Vitaly, Elodie, Saïd, François, Marie, Marine, Florence, Jean-Paul, Charly, Stéphanie, sans oublier Christian, Hervé, Jean-Louis et Valérie.

Je n'oublie pas les personnes de l'équipe du LRC CARMEN : Gilles, toujours mon allié, pour les allers retours sympathiques entre l'ECP et le CEA ; Laurence pour les discussions et des beaux souvenirs de Varsovie.

Je n'oublierai évidemment pas de remercier mes amis chinois qui par leur humour ou leur passion ont été d'un grand soutien. En particulier, les plus grands amis Yujie et Siyu pour leur disponibilité à écouter toujours mes histoires surprenantes et leur accompagnement durant nos nombreux voyages (Bordeaux, Stockholm, Copenhague...), ainsi que Zihan pour les discussions très agréables. Je ne peux pas imaginer ma vie sans eux. Je remercie aussi Jing pour les moments joyeux. Je remercie aussi les amis d'UCECF, en particulier Zixian et Xiaoyan et les amis d'AAUWF, Jingxi, Yujue, Xu...

Je remercie ensuite tous mes amis du CEA Saclay notamment les « Sailors moon » du guichet : le représentant jeunesse Lihan qui m'a apporté plein de vitalité, Qirong qui comprend à chaque fois très rapidement mes pensées et mes sentiments, le grand chef de cuisine Bo (et Chenge) pour ses chaleureuses invitations, et Lu pour ses encouragements ; les copains de poker : Yunsong pour sa très grande patience, son aide et sa gentillesse, Fan et Anchen pour avoir supporté mes plaintes. Je n'oublie pas Yiting, Longhui, Liang, Yuan, Yang, Xihui, Jing, Cihui, Xiangjun... Je remercie bien sûr Feng, le fondateur de ce groupe, pour sa compréhension et sa confiance. Merci enfin à Langshi, qui a partagé une partie de ma vie en thèse et qui a contribué à mon épanouissement.

感谢那些走进又走出我生命的人，谢谢你们愿意走进我的生命，在无助的时候鼓励我，在孤独的时候陪伴我。

Pour terminer, je souhaite remercier mes parents pour m'avoir donné la chance de faire de longues études en France. Tout au long de ma vie, ils m'ont toujours soutenue et encouragée. A la mémoire de mon grand-père qui a souhaité me voir docteur mais n'a pas eu le temps de voir ce vœu se réaliser. Il sera toujours près de moi, dans mon esprit et dans mon cœur.

谢谢爸妈的理解和支持，我永远爱你们！



# Sommaire général

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

Chapitre I- Les matériaux $A_2B_2O_7$ .....	5
---	---

I-1. Introduction .....	9
I-2. Etat de l'art sur les matériaux oxydes pyrochlores $A_2B_2O_7$ .....	10
I-2.1. Structures cristallographiques.....	10
I-2.2. Domaine de stabilité .....	13
I-2.3. Méthodes d'élaboration et de densification.....	17
I-2.3.1. Les différentes méthodes de synthèse.....	17
I-2.3.2. Les méthodes de densification des poudres .....	19
I-3. Etat de l'art sur les matériaux à conduction protonique.....	22
I-3.1. Généralités .....	22
I-3.2. Fonctionnement d'une pile à combustible PCFC .....	24
I-3.3. Mécanismes de conduction protonique .....	25
I-3.3.1. Formation des défauts protoniques .....	25
I-3.3.2. Hydratation des matériaux .....	26
I-3.3.3. Méthodes de caractérisations de l'hydrogène .....	27
I-3.3.4. Mécanismes de conduction protonique.....	29
I-3.3.5. Influence de la basicité des cations sur les propriétés de conduction.....	31
I-3.4. Les matériaux pour piles PCFC.....	32
I-3.4.1. Cahier des charges .....	32
I-3.4.2. Les matériaux d'anode.....	34
I-3.4.3. Les matériaux de cathode .....	35
I-3.4.4. Les matériaux d'électrolyte.....	36
I-4. Références bibliographiques .....	39

## Chapitre II- Synthèses et caractérisations structurales ..... 45

<b>II-1. Synthèses et caractérisations des poudres de départ.....</b>	<b>49</b>
II-1.1. Poudre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ préparé par voie solide .....	49
II-1.2. Poudres $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ préparées par chimie douce .....	50
II-1.2.1. Poudre préparée par synthèse hydrothermale.....	50
II-1.2.2. Poudre préparée par combustion .....	52
II-1.2.3. Poudre préparée par coprécipitation .....	53
II-1.2.3.1. Influence du pH .....	54
II-1.2.3.2. Etude en température.....	54
II-1.2.3.3. Introduction de dopant .....	55
<b>II-2. Identification de la structure réelle à basse température.....</b>	<b>57</b>
II-2.1. Etat de l'art .....	57
II-2.2. Etudes complémentaires .....	59
II-2.2.1. Spectroscopie Raman.....	59
II-2.2.2. Microscopie électronique en transmission .....	61
II-2.2.3. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons .....	61
II-2.3. Résolution structurale .....	63
II-2.3.1. Calcul du facteur de structure .....	63
II-2.3.2. Affinements des diagrammes de diffraction des rayons X.....	64
<b>II-3. Méthodes de densification .....</b>	<b>66</b>
II-3.1. Densification par frittage conventionnel .....	67
II-3.1.1. Protocoles .....	67
II-3.1.1.1. Utilisation d'une presse uniaxiale (UP) .....	67
II-3.1.1.2. Utilisation d'une presse uniaxiale à chaud (HP) .....	67
II-3.1.1.3. Utilisation d'une presse isostatique sous vide (IP).....	67
II-3.1.2. Caractérisations.....	67
II-3.1.2.1. Mesure de la densité relative des pastilles frittées .....	67
II-3.1.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales .....	68
II-3.2. Densification par frittage SPS .....	70
II-3.2.1. Protocoles .....	71
II-3.2.1.1. Taille du moule.....	71
II-3.2.1.2. Rampes en température et en pression .....	71
II-3.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales .....	74
<b>II-4. Résumé et conclusion.....</b>	<b>76</b>
<b>II-5. Références bibliographiques .....</b>	<b>78</b>

## Chapitre III- Caractérisation à l'échelle microscopique : apport des analyses par faisceau d'ions..... 81

<b>III-1. Interactions rayonnement-matière .....</b>	<b>85</b>
<b>III-2. Les techniques d'analyse par faisceau d'ions .....</b>	<b>86</b>
III-2.1. Génération d'un faisceau d'ions à l'aide d'une microsonde nucléaire.....	87
III-2.2. Interactions avec les électrons .....	88
III-2.3. Interactions élastiques.....	89
III-2.3.1. La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) .....	89
III-2.3.2. La technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) .....	92
III-2.4. Interactions inélastiques .....	93
<b>III-3. Hydratation des pastilles.....</b>	<b>94</b>
<b>III-4. Détermination de la teneur globale en hydrogène.....</b>	<b>95</b>
III-4.1. Conditions d'analyse .....	95
III-4.2. Analyse des spectres ERDA / RBS / PIXE .....	96
III-4.2.1. Obtention des spectres .....	96
III-4.2.2. Calibration en énergie des détecteurs .....	96
III-4.2.3. Détermination des angles solides des détecteurs RBS et ERDA .....	98
III-4.3. Composition élémentaire de la surface des échantillons .....	100
III-4.3.1. Observation de la décomposition de surface.....	101
III-4.3.2. Composition élémentaire des pastilles hydratées.....	104
III-4.4. Détermination de la teneur globale en hydrogène .....	105
III-4.4.1. Comportement du matériau anhydre .....	105
III-4.4.2. Teneur en hydrogène dans les composés LSZO.....	106
<b>III-5. Profilométrie en hydrogène .....</b>	<b>111</b>
III-5.1. Comparaison des profils en hydrogène en fonction de la compacité .....	161
III-5.2. Comparaison des profils en hydrogène en fonction des recuits .....	163
<b>III-6. Résumé et conclusions .....</b>	<b>164</b>
<b>III-7. Références bibliographiques.....</b>	<b>166</b>

## IV- Chapitre IV Caractérisation à l'échelle macroscopique : mesures électriques..... 17

<b>IV-1. Spectroscopie d'impédance complexe.....</b>	<b>121</b>
IV-1.1. Principe .....	121
IV-1.2. Représentation graphique de l'impédance complexe .....	122
IV-1.3. Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples.....	123
IV-1.4. Signification physique des spectres d'impédance .....	125
IV-1.5. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation .....	126
<b>IV-2. Mesures électriques.....</b>	<b>127</b>
IV-2.1. Montage .....	127
IV-2.2. Protocole de mesure.....	128



<b>IV-3. Résultats expérimentaux .....</b>	<b>128</b>
IV-3.1. Influence de la méthode de synthèse .....	129
IV-3.2. Influence de la concentration et de la nature des cations dopants. ....	133
IV-3.2.1. Concentration .....	133
IV-3.2.2. Nature du dopant .....	135
IV-3.3. Influence du processus de frittage .....	137
IV-3.3.1. Résultats .....	137
IV-3.3.2. Discussion .....	17
<b>IV-4. Le modèle des briques élémentaires (brick layer model).....</b>	<b>146</b>
IV-4.1. Description du modèle .....	146
IV-4.2. Evolution des formes des diagrammes d'impédance .....	149
IV-4.3. Résultats .....	152
IV-4.3.1. Formes des diagrammes d'impédance pour les composés LSZO.....	152
IV-4.3.2. Calcul des constantes diélectriques .....	152
IV-4.3.3. Comparaison de la conductivité des grains et des joints de grains.....	153
<b>IV-5. Résumé et conclusions .....</b>	<b>154</b>
<b>IV-6. Références bibliographiques .....</b>	<b>155</b>

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>18</b>
---------------------------------	-----------

<b>Liste des publications .....</b>	<b>163</b>
-------------------------------------	------------

<b>Annexes.....</b>	<b>165</b>
---------------------	------------

<b>ANNEXE 1 : Synthèse des matériaux pyrochlores.....</b>	<b>169</b>
1-1. Récapitulatif des produits chimiques.....	170
1-2. Principe de la synthèse hydrothermale .....	171
1-3. Les différents modes de combustion .....	172

<b>ANNEXE 2 : Moyens d'investigation mis en œuvre.....</b>	<b>173</b>
2-1. Détermination structurale .....	174
2-1.1. Principe.....	174
2-1.2. Affinement des diagrammes de diffraction de poudre .....	175
2-2. Caractérisations physico-chimiques .....	177
2-2.1. Spectroscopie Raman .....	177
2-2.2. Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS) .....	178
2-2.3. Courbe de vapeur saturante de l'eau .....	179
2-2.4. Montage de la microsonde nucléaire.....	180

<b>ANNEXE 3 : Paramètres caractéristiques extraits des mesures de spectroscopie d'impédance .....</b>	<b>181</b>
---	------------

## INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, l'épuisement des principales sources d'énergie (hydrocarbures) et l'augmentation des gaz à effets de serre dans l'atmosphère ont encouragé le développement de nouvelles sources d'énergie. Parmi les solutions envisagées, l'utilisation de l'hydrogène est l'une des voies les plus prometteuses. Fondamentalement, cette technologie est relativement ancienne, puisqu'elle dérive d'un dispositif développé par William Grove en 1842, dans lequel l'hydrogène était oxydé par de l'oxygène produisant ainsi de l'eau et de l'électricité. Une telle pile à combustible permet de transformer l'énergie chimique en énergie électrique via des réactions d'oxydoréduction entre un combustible et un comburant. Elles présentent des avantages environnementaux certains tels qu'un rendement électrique et énergétiques élevé (environ 75%) et de très faibles émissions de gaz nocifs.

Historiquement, les recherches concernant les piles à combustible se sont développées selon deux grands axes:

- *Les piles à membranes polymère* (PEMFC - conduction protonique) fonctionnent à des températures proches de 90°C. Leur faible température de fonctionnement permet leurs utilisations dans des applications de type mobile (téléphone ou ordinateur). Néanmoins, les PEMFC présentent certains désavantages comme l'empoisonnement du catalyseur ou encore une gestion délicate de l'eau produite [1,2].
- *Les piles à oxydes solides* (SOFC - conduction oxyde) opèrent à des températures supérieures à 700°C. Les caractéristiques de ces dernières sont bien plus intéressantes en termes de rendements. Elles posent en revanche de problèmes de vieillissement prématuré des matériaux qui réduit considérablement leurs durées de vie [3,4].

Depuis les années 2000, la technologie des piles PCFC (Protonic Ceramics Fuel Cell) suscite un intérêt croissant. Il s'agit d'un système qui combine les avantages des piles PEMFC et SOFC sans en présenter les inconvénients. En effet, le fonctionnement de la pile PCFC est basé sur la conduction protonique d'un électrolyte céramique dans la gamme de température 400-600°C. Le vieillissement des matériaux est moins rapide compte tenu de la température de fonctionnement plus basse.

Parmi les matériaux utilisables dans des piles PCFC, les matériaux pyrochlores de formulation  $A_2B_2O_7$  sont très étudiés à la fois pour la recherche fondamentale et pour la recherche appliquée, de par leurs diversités tant d'un point de vue compositions (450 compositions recensées) que d'un point de vue propriétés physico-chimiques [5–13]. En particulier, ces oxydes présentent des propriétés de conduction électrique et ionique intéressantes qui pourraient permettre leur utilisation dans des piles à combustible. A titre d'exemple, notons les travaux de Shimura et al. qui ont mis en évidence des propriétés de conduction protonique dans les composés  $Ln_2Zr_{2-x}Y_xO_{7-\delta}$  [14].

Cependant, la motivation principale de ces travaux de thèse n'est pas de mettre au point un nouveau matériau d'électrolyte solide pour pile à combustible mais d'identifier le chemin de conduction des protons lors du processus de conduction et étudier l'impact de la nanostructuration sur ce dernier. Nous avons choisi comme matériau modèle le composé  $La_{2-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $x=0-0.05$ ). Le dopage de la structure permet de créer des lacunes en oxygène, améliorant ainsi les propriétés de conductivité protonique.

*Ce manuscrit se divise en quatre chapitres:*

*Le premier chapitre*, synthèse bibliographique, décrit les structures cristallographiques des matériaux de composition  $A_2B_2O_7$  et leurs domaines de stabilité. Un état de l'art des méthodes de synthèse et de mise en forme par des méthodes de densification conventionnelle et par frittage flash sera tout d'abord fait. Après un bref rappel sur les différentes piles à combustible et leur principe de fonctionnement, les mécanismes de conduction protonique seront discutés avec une attention particulière pour les piles PCFC. Une dernière partie sera consacrée à un cahier des charges des matériaux utilisés dans la littérature pour chaque élément de la pile.

*Le second chapitre* décrit en détail les matériaux étudiés dans le cadre de ces travaux. Une première partie aborde les différentes méthodes de synthèse utilisées (voie solide-solide, voie hydrothermale, voie par combustion et par coprécipitation). Les poudres ainsi obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X. De plus, la spectroscopie Raman, puis la spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS) couplée à de la microscopie électronique en transmission (MET) permettent d'obtenir des informations complémentaires d'une part sur la symétrie du système et d'autre part sur l'environnement direct du zirconium. Une dernière partie sera consacrée à l'impact de la méthode de densification utilisée sur les microstructures obtenues (forme et tailles des particules).

*Le troisième chapitre* présente et exploite une méthode de caractérisation originale à l'échelle microscopique pour caractériser l'hydrogène contenu dans nos matériaux. Cette analyse s'appuie sur des techniques par faisceau d'ions généré par une microsonde nucléaire. On obtient ainsi une information locale et quantitative. Nous y décrirons le principe général des mesures par faisceau d'ions, la préparation des échantillons, ainsi que la méthodologie employée permettant d'exploiter les résultats obtenus.

*Le quatrième* chapitre présente les résultats des études par spectroscopie d'impédance complexe. Ces études permettent d'estimer la conductivité protonique des matériaux pyrochlore, propriété macroscopique des matériaux. Nous y verrons que les propriétés de conductivité sont fortement corrélées à la morphologie des matériaux (taille de grains).

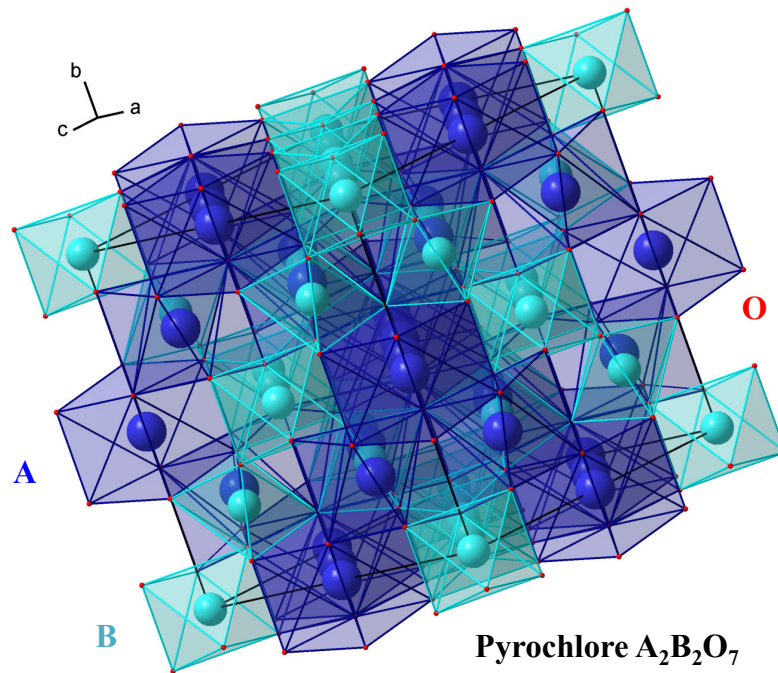
## **Références bibliographiques**

- [1] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345–352.
- [2] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B.G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, *J. Power Sources* 231 (2013) 264–278.
- [3] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, E. Traversa, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 158–166.
- [4] F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougin, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 535–543.
- [5] R.-J. Chen, M. Huang, W.-Z. Huang, Y. Shen, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13277.
- [6] M. Tachibana, Y. Kohama, T. Shimoyama, A. Harada, T. Taniyama, M. Itoh, H. Kawaji, T. Atake, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 193107.
- [7] P.K. Moon, H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 28–30, Part 1 (1988) 470–474.
- [8] D.J.D. Corcoran, D.P. Tunstall, J.T.S. Irvine, *Solid State Ion.* 136 (2000) 297–303.
- [9] S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 82 (1995) 15–23.
- [10] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 53–107.
- [11] J.E. Greedan, *J. Alloys Compd.* 408 (2006) 444–455.
- [12] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2023–2028.
- [13] N.B. Amor, M. Bejar, E. Dhahri, M. Bekri, M. a. Valente, E. k. Hlil, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.* 59 (2012).
- [14] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 86–88, Part 1 (1996) 685–689.

# Chapitre I

## Les matériaux $A_2B_2O_7$

---



---

**Résumé :** Ce chapitre d'introduction présente le contexte de l'étude des matériaux de structure pyrochlore  $A_2B_2O_7$ . Dans un premier temps, les structures cristallographiques ainsi que leurs domaines de stabilité seront discutés. La partie suivante sera consacrée à l'étude de la formation de défauts responsables de la conduction protonique, suivie d'une étude bibliographique sur les conducteurs protoniques existants.



## Sommaire

<b>I-1. Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>I-2. Etat de l'art sur les matériaux oxydes pyrochlores <math>A_2B_2O_7</math> .....</b>	<b>10</b>
I-2.1. Structures cristallographiques.....	10
I-2.2. Domaine de stabilité .....	13
I-2.3. Méthodes d'élaboration et de densification.....	17
I-2.3.1. Les différentes méthodes de synthèse .....	17
I-2.3.2. Les méthodes de densification des poudres.....	19
<b>I-3. Etat de l'art sur les matériaux à conduction protonique .....</b>	<b>22</b>
I-3.1. Généralités .....	22
I-3.2. Fonctionnement d'une pile à combustible PCFC .....	24
I-3.3. Mécanismes de conduction protonique .....	25
I-3.3.1. Formation des défauts protoniques .....	25
I-3.3.2. Hydratation des matériaux.....	26
I-3.3.3. Méthodes de caractérisations de l'hydrogène.....	27
I-3.3.4. Mécanismes de conduction protonique .....	29
I-3.3.5. Influence de la basicité des cations sur les propriétés de conduction .....	31
I-3.4. Les matériaux pour piles PCFC.....	32
I-3.4.1. Cahier des charges .....	32
I-3.4.2. Les matériaux d'anode .....	34
I-3.4.3. Les matériaux de cathode.....	35
I-3.4.4. Les matériaux d'électrolyte .....	36
<b>I-4. Références bibliographiques.....</b>	<b>39</b>





## I-1. Introduction

Les oxydes métalliques de formulation  $A_2B_2O_7$ , où A et B sont des cations métalliques, constituent une classe de famille iso-structurale du minéral  $\text{CaNa}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{F,OH})$  découvert par Woehler. Son nom pyrochlore vient du grec « pyro » pour feu et « chlore » pour vert, car ce minéral devient vert quand il est chauffé. Les pyrochlores sont une classe de matériaux très étudiés, à la fois pour la recherche fondamentale et pour la recherche appliquée, de par leur diversité tant d'un point de vue compositions (450 compositions connues à ce jour) que d'un point de vue propriétés physico-chimiques (cf. Tableau 1). Par exemple, les propriétés de conduction électrique peuvent varier d'isolant électronique ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) [1] à métallique ( $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ) [2]. Certains matériaux présentent une conductivité de l'oxygène qui pourrait permettre leur utilisation dans les piles à combustible à électrolyte solide (par exemple  $\text{Gd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$ ) [3–5]. Ces composés sont également intéressants du point de vue de la physique fondamentale car en fonction de la nature du cation A (A= terre rare), ces composés peuvent être considérés comme des systèmes géométriquement frustrés ( $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) [6,7]. Enfin certaines compositions sont étudiées pour des applications comme barrières thermiques, en raison de leurs faibles conductivités thermiques [8] ou encore comme matrices potentielles d'immobilisation des déchets nucléaires [9].

**Tableau 1- Nombres d'articles existant dans la base de données « web of science ».**

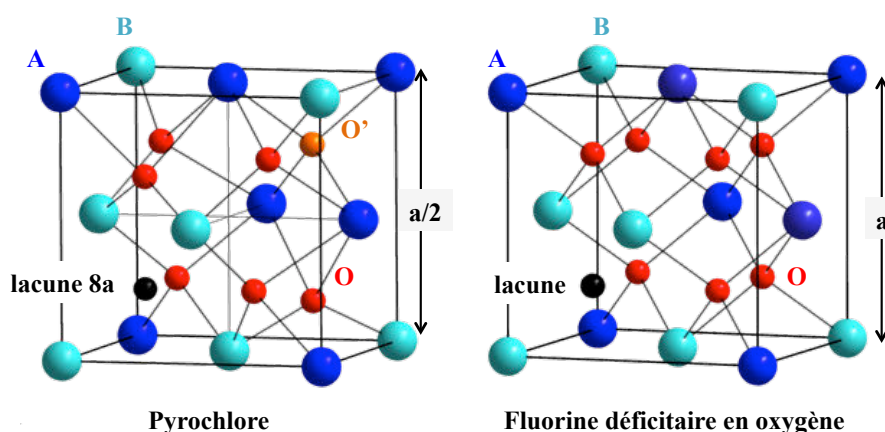
Mot(s) de recherche	Nombre d'articles (1990-2015)
pyrochlore	10130
pyrochlore + conduction	499
pyrochlore + magnetism	411
pyrochlore + catalyst	243
pyrochlore + nuclear waste	196
pyrochlore + optic	34

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons uniquement aux propriétés électriques de ces matériaux, en particulier à l'amélioration des performances en matière de conduction ionique et à la compréhension des mécanismes mis en jeu. L'objectif de ce travail de thèse est en effet de comprendre l'impact de la nanostructuration des céramiques sur le chemin de diffusion de l'hydrogène, en adoptant une approche multi-échelle.

## I-2. Etat de l'art sur les matériaux oxydes pyrochlores $A_2B_2O_7$

### I-2.1. Structures cristallographiques

Les matériaux de structure pyrochlore ont pour formule générale  $A_2B_2O_7$  où A = terres rares et B = métaux de transition, ces cations A et B peuvent être respectivement trivalents et tétravalents ou divalents et pentavalents [10]. La formulation  $A_2B_2O_6O'$  est souvent employée, où O et O' correspondent respectivement aux atomes d'oxygène entourés de quatre cations A B et quatre cations A. La structure cristallographique des pyrochlores (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) est une structure parente de la structure fluorine ( $AO_2$ ) avec une mise en ordre des cations et la présence d'une lacune dans le réseau anionique. En effet, en retirant de manière ordonnée deux atomes d'oxygènes à la moitié des cubes de coordination des cations selon la diagonale dans une maille de type fluorine (Figure 1), et en plaçant dans celle-ci deux cations A et B de coordinence respectives huit et six, on obtient une maille de type pyrochlore moyennant une relaxation du sous réseau anionique [11].



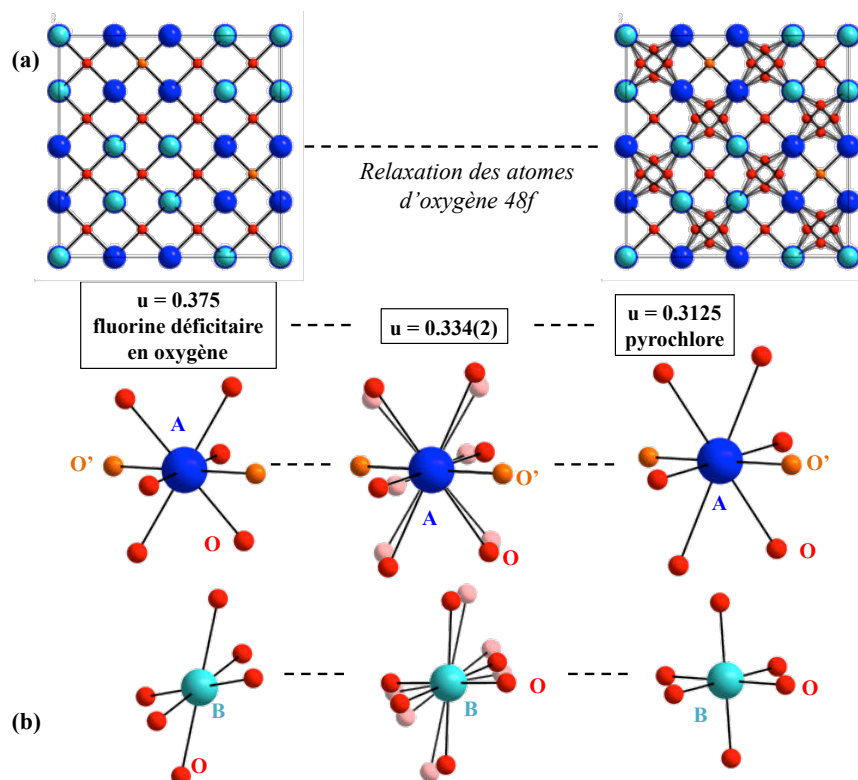
**Figure 1- Relation entre une maille pyrochlore (1/8 de la maille) et une maille fluorine déficiente en oxygène. Par souci de clarté, le même code couleur est conservé pour le réseau cationique, par ailleurs, l'oxygène du site 8b (O') est représenté en orange.**

Ainsi la structure pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ) peut être décrite comme une surstructure avec un paramètre de maille double de la structure fluorine ( $AO_2$ ). La structure fluorine présente une répartition ordonnée des cations A et B sur le réseau cationique et une lacune sur le sous réseau anionique. Il en résulte un plan de glissement d (translation selon  $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c$ ), et par conséquent le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n°227). Deux choix d'origine sont possibles pour ce groupe d'espace : origine  $\bar{4}3m$  (choix 1) ou  $\bar{3}m$  (choix 2). Nous avons choisi l'origine en  $\bar{3}m$ , par souci de compatibilité avec la littérature traitant des pyrochlores. Les coordonnées atomiques sont reportées dans le Tableau 2.

**Tableau 2- Paramètres structuraux des oxydes pyrochlores  $A_2B_2O_6O'$  (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  – origine en  $\bar{3}m$ ).**

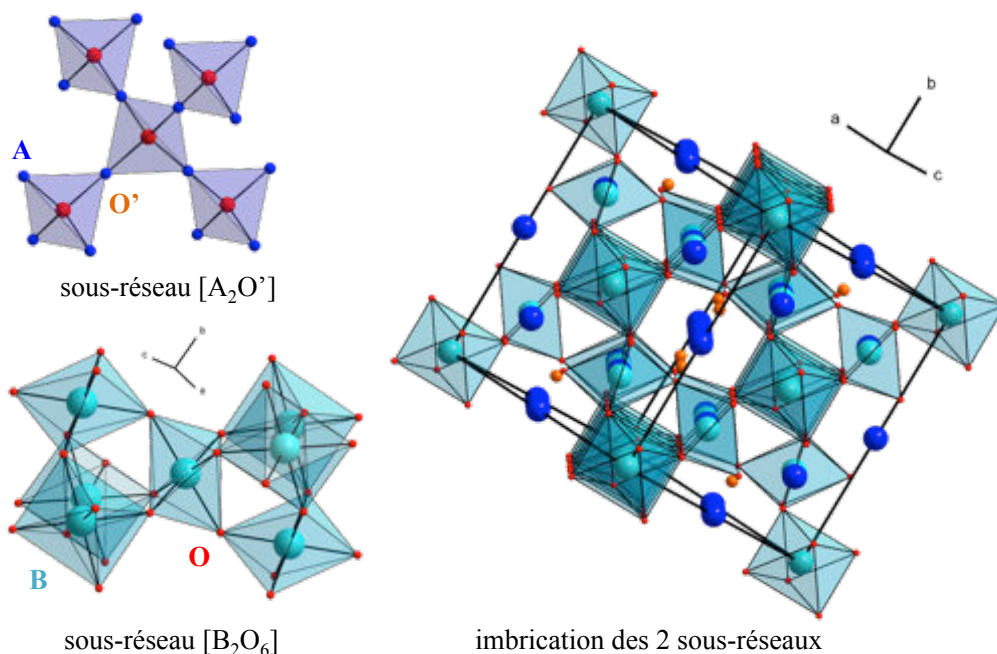
Atome	Site de Wickoff	Symétrie	Coordonnées	Taux d'occupation
La	$16d$	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	1
Zr	$16c$	$\bar{3}m$	0, 0, 0	1
O	$48f$	mm	$u, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$	1
O'	$8b$	$\bar{4}3m$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$	1
O vacant	$8a$	$\bar{4}3m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$	0

Dans une structure pyrochlore idéale, tous les atomes ont une position particulière. Le paramètre de maille, qui varie de 9 à 12 Å selon la composition et la coordonnée  $u$  ( position  $48f$ ) permettent de décrire complètement la structure pyrochlore [12]. Le nombre  $u$  correspond à l'amplitude de la relaxation des atomes d'oxygène en site  $48f$  vers les lacunes en site  $8a$ . Ce dernier site, bien que vacant, est nécessaire pour compléter l'arrangement des sites anioniques et être compatible avec une structure fluorine. La valeur de  $u$  est égale à 0.375 lorsque la structure est de type fluorine (réseau anionique non relaxé). Le cube de coordination du cation A se trouve alors en coordinence VIII (coordination  $AO_6O'_2$  : 6 oxygènes  $48f$  et 2 oxygènes  $8b$ ) tandis que le cation B se situe au centre d'un octaèdre ou d'un antiprisme trigonal (coordination  $BO_6$ ). La relaxation des atomes d'oxygène  $48f$  se traduit par une diminution du paramètre  $u$ , une dilation de l'antiprisme et une compression perpendiculairement à cet axe ainsi que l'éloignement des 6 atomes d'oxygène  $48f$  par rapport au cation A. La valeur limite basse ( $u = 0.3125$ ) caractérise une structure pyrochlore, où le cation B se retrouve en coordination octaédrique parfaite. La Figure 2 représente l'évolution de la structure pyrochlore lors de la relaxation du sous-réseau anionique (structure fluorine  $u = 0.375$  vers la structure pyrochlore  $u = 0.3125$ ) ainsi que le changement de formes des polyèdres en fonction de ce paramètre  $u$  [13]. Ceci permet de déterminer le degré de distorsion du sous-réseau oxygène et permet par conséquent d'accommoder des cations de différentes tailles [14].



**Figure 2- (a) Vue de la structure pyrochlore selon l'axe (001) en fonction de la position des atomes d'oxygène en site 48f ( $u$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}$ ). (b) Evolution des polyèdres de coordination du lanthane et du zirconium en fonction du paramètre  $u$ . Afin de guider le lecteur, sont représentés les polyèdres issus de l'affinement Rietveld ( $u=0.334(2)$ ) superposés aux polyèdres de coordination pour  $u=0.375$ . Par souci de clarté, l'oxygène du site 48f (O) est représenté en rouge tandis que l'oxygène situé sur le site 8b (O') est représenté en orange.**

Pannetier a démontré que la structure pyrochlore peut être considérée comme l'imbrication de deux sous réseaux relativement indépendants  $[A_2O']$  et  $[B_2O_6]$  [15]. Le sous-réseau  $[A_2O']$  est constitué de tétraèdres réguliers  $A_4O'$  connectés entre eux de manière à ce que les deux liaisons A-O' soient colinéaires. On reconnaît la structure anticristobalite, c'est à dire un réseau de type diamant des atomes d'oxygènes O', les cations A étant placés au milieu des segments  $[O'-O']$ . Le sous-réseau  $[B_2O_6]$  est constitué, quant à lui, de motifs  $B_3O_{15}$  joints suivant leurs axes ternaires par l'intermédiaire d'octaèdres mettant en communs leurs sommets, ces blocs sont ensuite joints directement par leurs sommets [16] (Figure 3). Le réseau octaédrique de la structure octaédrique, décrit par Jonas et Darriet [17,18], consiste alors en une alternance de feuillet  $B_3O_9$  de type bronze hexagonal et de couches d'octaèdres  $MO_3$  d'axe ternaire parallèle à la direction  $[111]$  de la maille cubique. Cette disposition entraîne ainsi l'existence de vastes cavités « O18 », au niveau desquelles s'entrecroisent six tunnels orientés selon les directions  $[110]$ . C'est au sein de ces cavités et de ces tunnels hexagonaux que l'on retrouve les cations A et les oxygènes O', que l'on peut considérer alors comme des ions en position interstitielle dans la charpente stable  $[B_2O_6]$ .

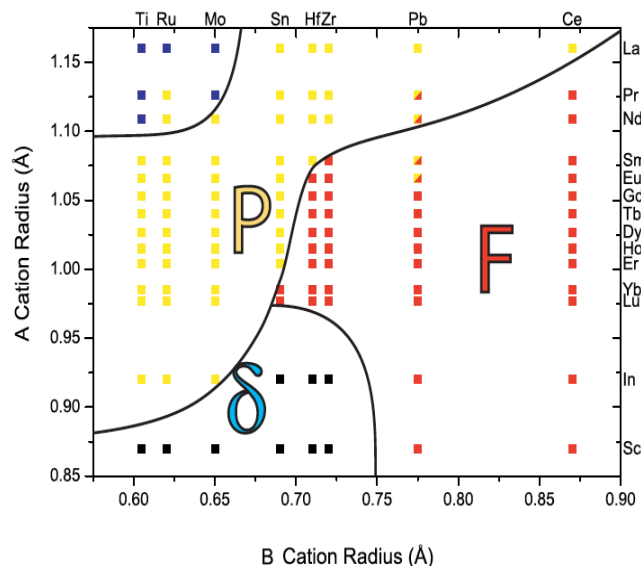


**Figure 3- Imbrication des 2 sous réseaux  $[A_2O']$  (réseau de type anticristobalite) et  $[B_2O_6]$  (réseau de type bronze). Par souci de clarté, l'oxygène du site 48f (O) est représenté en rouge tandis que l'oxygène situé sur le site 8b (O') est représenté en orange.**

### I-2.2. Domaine de stabilité

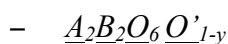
La nature des cations A et B ainsi que la mise en ordre des atomes d'oxygènes sur les sites 48f et 8b régissent la stabilité de la phase pyrochlore ordonnée. En effet, ce domaine de stabilité est gouverné en première approximation par le rapport des rayons ioniques des cations A et B ( $R=r_A/r_B$ ), qui doit se trouver entre 1.46 (composé  $Gd_2Zr_2O_7$ ) et 1.78 (composé  $Sm_2Ti_2O_7$ ) [19,20] pour être compatible avec la structure pyrochlore. De plus, ces rayons ioniques doivent se trouver dans un domaine tel que  $0.87 \text{ \AA} \leq r_A \leq 1.51 \text{ \AA}$  et  $0.40 \text{ \AA} \leq r_B \leq 0.78 \text{ \AA}$  [21]. La Figure 4 montre qu'en dehors de cet intervalle, les composés  $A_2B_2O_7$  peuvent adopter d'autres structures cristallographiques. Ainsi si  $r_A / r_B < 1.46$ , le composé cristallise dans une maille fluorine et si  $r_A / r_B > 1.78$ , la structure devient monoclinique (voire pérovskite). Lorsque les rayons ioniques des cations A et B deviennent proches, la structure pyrochlore peut se transformer en une structure fluorine déficitaire en oxygène  $(A,B)_4O_7$  par une mise en désordre des cations A et B (transition ordre  $\rightarrow$  désordre). La position de l'atome d'oxygène situé sur le site 48f est légèrement déplacée de sa position vers le site occupé par le cation B par rapport à sa position dans la structure fluorine idéale.

Nous avons vu que la structure pyrochlore peut être considérée comme l'imbrication de deux sous-réseaux. L'existence de la charpente stable  $[B_2O_6]$  dans les structures de type pyrochlore fortement relaxées ainsi que les faibles interactions entre les deux sous-réseaux  $[A_2O']$  et  $[B_2O_6]$  permettent d'expliquer pourquoi les ions A et O' ne sont pas indispensables à la stabilité de la structure et par conséquent l'existence des pyrochlores non stoechiométriques  $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$ .



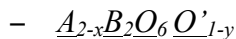
**Figure 4- Diagramme de stabilité des oxydes  $A_2B_2O_7$ ; en bleu : structure non cubique (possibilité d'une structure monoclinique), en jaune : pyrochlore (P), en rouge : fluorine désordonnée (F) et en noir : phase  $\delta$  ( $A_4B_3O_{12}$ ) d'après Sleight [22].**

Selon la stoechiométrie de ces phases pyrochlores lacunaires, des changements structuraux ont lieu :



L'existence de lacunes anioniques en site  $8b$  peut induire une transition structurale qui rend compte d'un ordonnancement des lacunes. Ainsi les phases pyrochlores non stoechiométriques  $Pb_2Ru_2O_{6.5}$  et  $Pb_2Ir_2O_{6.5}$  cristallisent dans une maille cubique non centrosymétrique de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (n°216) [23,24]. Le cation  $Pb^{2+}$  se trouve alors dans une coordinence VII de type pyramidale [25,26]. Cette anisotropie de coordinence de l'ion  $Pb^{2+}$  est assez générale et permet aux quatre atomes de Pb de localiser leur doublet dans le site anionique vacant. Cet ordonnancement auquel peut s'ajouter celui des cations 16d rend compte du groupe d'espace  $P\bar{4}m2$  (n°115) pour  $PbTiNb_2O_{6.5}$  [26] ou encore  $P3m1$  (n°156) pour  $Pb_2Re_2O_{6.65}$  [27]. En ce qui concerne le système  $Tl_2Nb_2O_{6+x}$  ( $x=0-1$ ), aucun ordre anionique n'a été mis en évidence [28], d'où l'importance de bien caractériser de manière précise les défauts dans le sous-réseau  $[A_2O']$ . Dans ce système, la présence de lacunes anioniques va induire un déplacement des atomes de thallium vers une position  $32e$  ( $x,x,x$ ) proche de la position  $16d$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) dans les phases largement lacunaires ( $x=0,489$ ) [29,30].

Lorsque le site  $8b$  est complètement vide, les pyrochlores  $A_2B_2O_6$  ne diffèrent des pérovskites que par l'enchaînement de polyèdres  $BO_6$ ; l'angle de liaison (fonction du paramètre de relaxation  $u$ ) varie de  $109^\circ$  à  $140^\circ$  dans les pyrochlores alors qu'il est proche de  $180^\circ$  dans les pérovskites.



Dans les oxydes lacunaires de formulation  $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$ , la présence de lacunes cationiques induit de nouvelles possibilités d'occupation pour le cation A autres que le site  $16d$  ou son voisinage. Ces nouveaux sites potentiels sont situés entre les positions  $16d$  et  $8b$ , et correspondent aux positions du site  $32e$  ( $x,x,x$ ) de l'axe ternaire dans la maille cubique ou encore les positions  $96g$  ( $x,x,z$ ) ou  $96h$  ( $0,y,\bar{y}$ ) légèrement éloignées de cet axe ternaire. Pour des raisons d'encombrement stérique, ces sites ne peuvent donner lieu qu'à une occupation partielle de multiplicité 8.

Le pyrochlore lacunaire  $K_{0.51}Sb^{3+}_{0.67}Sb^{5+}_2O_{6.26}$  dont les cations  $Sb^{3+}$  et  $K^+$  ont respectivement quittés le site  $16d$  pour un site  $96g$  proche de ce dernier et deux sites  $32e$  et  $96g$  proches des positions  $8b$  non occupées par des atomes d'oxygène [31]. Ce composé présente des propriétés de conduction ionique des cations monovalents. L'occupation de sites multiples favorise la mobilité des espèces chimiques présentes dans les tunnels.

Les pyrochlores de formule  $A_{0.4}Bi_{0.8}B_2O_{6.4}$  ( $A=Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs$  et  $B=Nb, Ta$ ) montrent que les déplacements observés sont intimement liés à la taille des ions monovalents [32,33]. Ainsi, lorsque ces derniers sont relativement de petite taille (typiquement  $Na^+$  ou  $Ag^+$ ), les sites occupés sont ceux de la structure pyrochlore idéale : A et Bi en position  $16d$ . Pour les composés contenant des cations de taille plus importante ( $A^+ = K^+, Tl^+, Rb^+, Cs^+$ ), le modèle structural est voisin de celui proposé pour le composé  $K_{0.51}Sb^{3+}_{0.67}Sb^{5+}_2O_{6.26}$  [31] et  $Tl_{0.51}Sb^{3+}_{0.71}Sb^{5+}_2O_{6.32}$  [34] : Bi occupe le site  $96g$  proche du site  $16d$  tandis que A est situé sur la position  $32e$  proche du site  $8b$ . L'étude des propriétés diélectriques de ces matériaux rend compte d'une forte augmentation du signal aux basses fréquences qu'il est facile d'attribuer à un mécanisme d'activation de sauts cationiques de sites en sites entre proches voisins. Cette corrélation structure / propriétés rend compte de la mobilité des espèces présentes dans les tunnels.

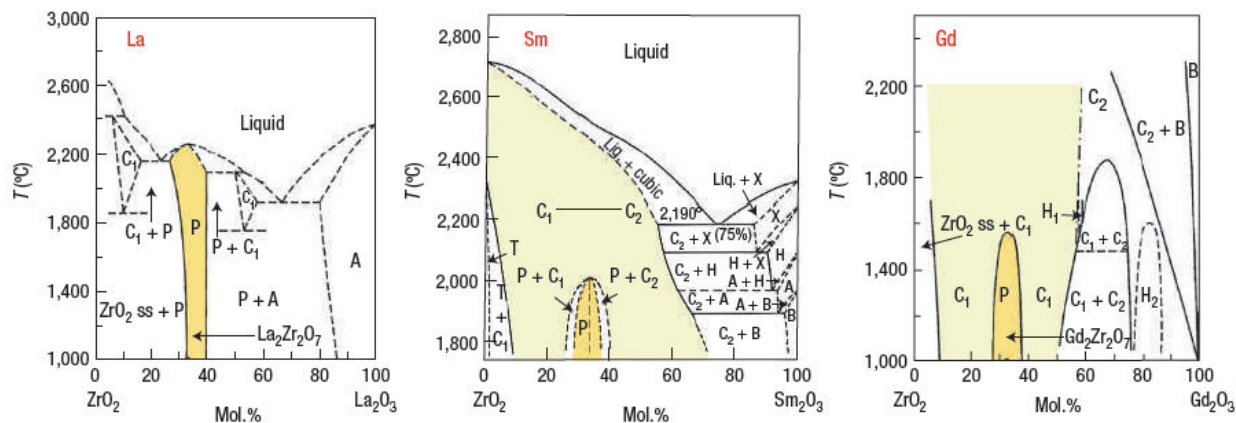
Les phénomènes de désordre cationique au sein des pyrochlores ne sont malheureusement pas prévisibles. L'étude de la solution solide  $Pb_{1+x}Ta_2O_{6+x}$  ( $0 < x < 1$ ) fait apparaître un domaine d'existence des pyrochlores lacunaires allant jusqu'à  $Pb_{1.3}Ta_2O_{6.3}$  à  $Pb_{1.6}Ta_2O_{6.6}$  [35,36] dans lequel les ions  $Pb^{2+}$  sont en coordinence I+VI de manière à pointer leur doublet électronique non liant vers un site  $O'$  vacant et où tous les ions  $Pb^{2+}$  sont dans cet environnement situé dans les sites  $16d$ . L'existence exclusive de lacunes cationiques en coordinence +VI ou (+II, +VI) permet de rendre compte du domaine d'existence des pyrochlores satisfaisant aux exigences de nombre d'atomes d'oxygène  $O'$  minimum tel que  $x \geq (1+x)/4$  et maximum tel que  $1-x \geq (1+x)/4$  soit  $1/3 \leq x \leq 3/5$ .



-  $A_{2+x}B_2O_6$

En 1967, Babel et *al.* [37] ont mis en évidence des oxydes  $AM^{2+}M^{3+}O_6$  ( $A=K, Rb, Cs$  ;  $M^{2+} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn$  et  $M^{3+} = Al, Ga, Cr, Fe, V$ ) dont les tunnels sont totalement lacunaires en oxygène O'. Ces composés présentent une remarquable mobilité des cations monovalents A le long de la direction [111]. Le caractère très lacunaire de ces phases est à l'origine d'évolutions structurales remarquables, telles que les distorsions observées dans le cas des phases  $ANbWO_6$  ( $A=Ti$  et  $Nb$ ) [38]. Ainsi, la solution solide  $Ti_{1+x}(Ta_{1-x}W_{1-x})O_6$  voit tous les ions  $Ti^+$  occuper deux sites  $32e$  proches du site  $16d$  lorsque  $x$  augmente [39]. Dans la phase  $Ti_2Ta_2O_6$ , tous les ions  $Ti^+$  occupent le site  $32e$  proche de la position  $16d$ . Cette observation peut se généraliser à toutes les phases  $AM^{2+}M^{3+}O_6$  où l'ion monovalent A est de taille relativement grande, comme le montre l'étude de la série  $ASbWO_6$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) [40]. Cette distribution cationique le long des sites  $8b-32e-16d$  semble à l'origine de la conductivité ionique des ions  $A^+$  dans les phases  $ATaWO_6$  ( $A=Na, K, Ti$ ) [41–43] ou  $H^+$  dans  $ABWO_6$  ( $A=H, NH_4$  et  $B=Nb, Ta$ ) [44–46].

Outre le rapport des rayons ioniques, la stabilité structurale des matériaux pyrochlores dépend également de la température. La Figure 5 représente le diagramme de phase du système  $RE_2O_3 - ZrO_2$  ( $RE=La, Sm$  et  $Gd$ ) d'après Sickafus [47]. Alors que le zirconate de lanthane reste ordonné jusqu'à la fusion, une transition ordre  $\rightarrow$  désordre (pyrochlore vers autre structure cubique) est observée pour les deux autres systèmes ( $Sm$  et  $Gd$ ).



**Figure 5- Diagrammes de phases des systèmes  $ZrO_2-La_2O_3$ ,  $ZrO_2-Sm_2O_3$  et  $ZrO_2-Gd_2O_3$  [47].**

Le domaine d'homogénéité de la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ayant une structure pyrochlore s'étend de  $\text{La}/\text{Zr} = 1$  (33%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) à  $\text{La}/\text{Zr} = 1.33$  (40%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). A basse température, la structure est désordonnée et prend une structure métastable de type fluorine [48]. Néanmoins, des doutes subsistent quand à l'existence réelle de cette phase passant d'une structure désordonnée (fluorine) vers une structure ordonnée (pyrochlore) à haute température [48–50]. Dans le cadre de ce travail, notre attention s'est portée sur deux zirconates de composition  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  dopées avec un cation divalent ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ ), ces oxydes satisfaisant bien aux règles de stabilité d'une structure pyrochlore. C'est pourquoi nous proposons, dans ce travail de thèse, l'étude structurale complète sur cette composition (diffraction des rayons X et des neutrons) suivi d'une caractérisation multi-échelle (de l'étude de la morphologie à l'étude des propriétés macroscopiques). Notons également que, dans ce système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , des substitutions ont tendance à égaliser le diamètre moyen des ions, ce qui permet de stabiliser la structure fluorine [51].

### **I-2.3. Méthodes d'élaboration et de densification**

#### ***I-2.3.1. Les différentes méthodes de synthèse***

Il existe plusieurs voies de synthèses des matériaux  $A_2B_2O_7$ , à savoir des méthodes physiques, mécaniques ou chimiques. Ces méthodes de synthèse des céramiques vont influencer des paramètres clés telles que la taille de grains, la répartition et la forme des grains, la microstructure et le coût de fabrication via le coût des précurseurs et le temps de synthèse. Les méthodes physiques sont plus difficiles à mettre en oeuvre que les méthodes mécaniques ou chimiques. Les méthodes chimiques sont nombreuses, elles sont souvent moins contraignantes et permettent des rendements plus élevés. De manière générale, il est préférable d'obtenir des particules de fine granulométrie et sans agglomérat. Les particules fines peuvent conduire à une accélération de la vitesse de densification pendant l'étape de frittage, et par conséquent à un moindre grossissement des grains [52]. Compte tenu des nombreuses applications des oxydes de structure pyrochlore, de nombreuses méthodes de synthèse ont été référencées dans la littérature.

##### **I-2.3.1.1. Procédés d'élaboration par « voie solide »**

La synthèse solide-solide est la plus couramment utilisée. Elle consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de deux ou plusieurs oxydes pesés en proportions stoechiométriques puis intimement broyés. Le mélange est porté à des températures de calcination élevées ( $1000^\circ\text{C}$ - $1500^\circ\text{C}$ ) [53,54]. Des durées de calcination très longues sont requises pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et donc obtenir un oxyde monophasé. Il est à noter que le recours à une haute température pour former le produit désiré entraîne une forte croissance des particules (de l'ordre du micromètre) et leur agglomération [55]. Il est possible d'effectuer des broyages intermédiaires, mais cette méthode conduit à des puretés limitées en raison de l'usure des billes de broyage.

### I-2.3.1.2. Procédés d'élaboration par « chimie douce »

Bien que la synthèse par « voie solide » soit la plus simple à mettre en œuvre, la présence récurrente d'impuretés et les temps importants des recuits ont conduit au développement d'autres voies de synthèse. L'objectif est d'homogénéiser au maximum les réactifs de départ afin de limiter les variations locales de concentration et donc les impuretés. Les méthodes d'élaboration par « chimie douce » permettent un meilleur contrôle des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs, aboutissant à une meilleure homogénéité des particules, avec des tailles de grains contrôlées et nanométriques [56]. Les méthodes d'élaboration par « chimie douce » regroupent plusieurs types de synthèse.

#### – Synthèse par auto-combustion

La synthèse par combustion ou *Self propagating High temperature Synthesis* (SHS) est une méthode particulièrement adaptée pour la production de matériaux réfractaires de points de fusion élevés tels que les céramiques, les intermétalliques ou encore les composites [57]. Il s'agit d'utiliser la chaleur produite par une réaction d'oxydo-réduction entre des sels de nitrate et un fuel organique (acide citrique, glycine, urée, etc.). Selon le rapport entre le comburant et le fuel (C/F), différents modes de combustion sont observés. La propagation de la chaleur est alors soit étouffée ( $C/F < 1$ ) soit exacerbée ( $C/F > 1$ ). Compte tenu de la présence de molécules d'eau de solvation dans les précurseurs, ce rapport peut sensiblement changer et entraîner une propagation de la chaleur différente. Par conséquent des problèmes de reproductibilité peuvent être rencontrés. Les principaux avantages de ce procédé sont : son faible coût en énergie, son temps d'élaboration très court (quelques heures), l'utilisation d'un équipement réduit et la simplicité du processus [58]. En raison d'une vitesse rapide de refroidissement (après l'ignition), une concentration élevée de défauts et des structures métastables peuvent exister dans les produits issus de la synthèse. Cependant, ces produits sont la plupart du temps plus faciles à fritter. Plusieurs zirconates de terres rares ont été obtenus par auto-combustion avec des tailles de particules allant de 7.4 nm à 100 nm [59–61].

#### – Synthèse par coprécipitation

De nombreuses poudres nanométriques ont été obtenues par coprécipitation à partir de précurseurs solubles [62–64], suivie par une décomposition thermique des précipités filtrés. En effet, la coprécipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée des deux cations A et B. Elle conduit généralement à l'obtention de poudre amorphe lorsqu'elle est effectuée à température ambiante. Il est alors difficile de déterminer expérimentalement si le précipité est une solution solide monophasé ou polyphasé. Les principaux phénomènes associés à la synthèse de poudres par coprécipitation sont la germination, la croissance et l'aggrégation. L'utilisation d'agent complexant ayant une température de décomposition basse permet de minimiser l'agglomération et l'aggrégation des particules [65].

– Synthèse hydrothermale

Cette méthode de synthèse s'effectue dans une enceinte fermée (bombe de type Paar) à température et pression élevées, ce qui diminue la viscosité du solvant, et augmente ainsi la solubilité des espèces. Ceci permet une meilleure réactivité des espèces et donc une croissance plus rapide des cristaux. Les températures sont comprises entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Le rôle des facteurs pression et température est de favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance. Les tailles des cristallites obtenues dans les synthèses d'oxydes pyrochlore sont autour de 10 nm [66]. Cependant, on y observe des agglomérations des cristallites [67].

– Synthèse sol-gel

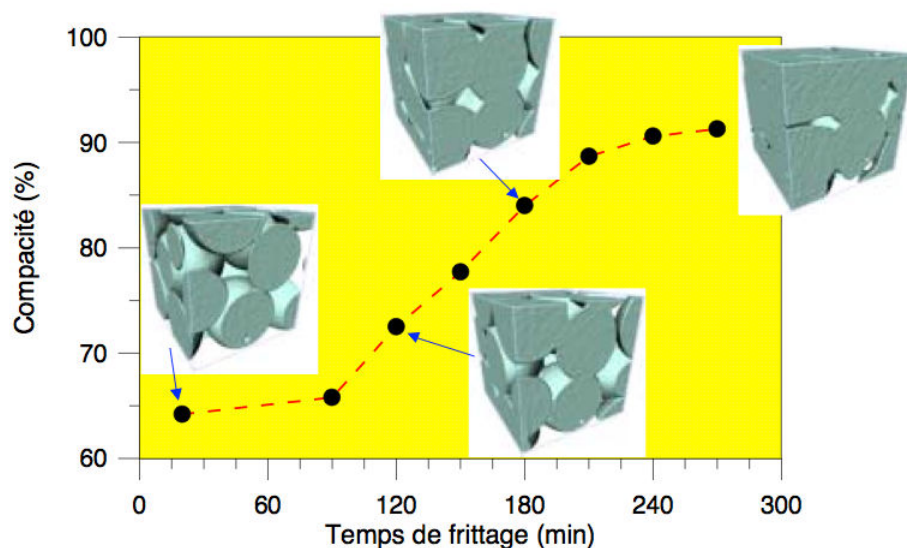
Le procédé sol-gel est une technique connue pour la synthèse d'oxydes à des températures plus basses que celles des voies classiques de chimie du solide. Cette technique est une méthode indirecte permettant l'obtention d'oxydes à partir d'un composé intermédiaire. En effet, une solution concentrée ou une solution colloïdale des réactifs, appelé « sol », est préparée puis concentrée pour former un gel par déshydratation et/ou polymérisation. Ces "sols" vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide par des réactions progressives de polycondensation de précurseurs moléculaires dans un milieu liquide [68]. Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). La forte agglomération des poudres conduit, après frittage, à des matériaux massifs présentant une compacité plus faible. De même, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement et parfois des résidus de carbone restent présents. Rao *et al.* ont ainsi synthétisé par cette méthode des nanoparticules de  $La_2Zr_2O_7$  et  $Nd_2Zr_2O_7$  d'une dizaine de nanomètres [69].

***I-2.3.2. Les méthodes de densification des poudres***

La mise en forme des poudres est une étape tout aussi délicate que la préparation des échantillons à partir de différentes voies de synthèses (structure, taille et forme des particules). Cette mise en forme est le plus souvent réalisée par compactage d'une poudre dans une matrice, généralement de géométrie cylindrique. Une fois la poudre compactée, on effectue le frittage, ce qui correspond à une consolidation thermique du matériau. Dans la plupart des cas, le cycle de frittage comprend une période de chauffage à la température de frittage, une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration du matériau.

Il existe deux types de frittages : le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide. Dans tous les cas, le traitement permettant la consolidation est effectué à une température inférieure au point de fusion d'au moins un des composants principaux du matériau. On parlera de frittage en phase liquide lorsque l'un des constituants est susceptible de fondre sous l'effet de la température, conduisant à la présence d'une phase liquide [70]. Dans le cas d'un frittage en phase solide, il n'y a pas de fusion des constituants de départ au cours du cycle thermique [71]. Nous allons nous intéresser dans le cadre de ce travail au frittage en phase solide.

En général, le frittage est obtenu par le seul fait du traitement thermique à haute température à pression atmosphérique (frittage naturel ou frittage conventionnel). La composition finale du produit reste identique à la composition initiale. La Figure 6 met en évidence les différentes étapes ayant lieu durant le frittage. Le réarrangement des particules est responsable de la densification. Les particules bougent, ce qui réduit les plus grosses porosités (étape 1). On observe une augmentation du nombre de contact et des surfaces de contacts et donc un remplissage des porosités (étape 2). Mais dans certains cas, une réaction chimique entre les produits de départ peut avoir lieu conduisant soit au produit souhaité soit à une décomposition du matériau : on parle de frittage réactif. La troisième étape commence à partir des densités relatives proches de 94% lorsque les pores du matériau sont totalement isolés les uns des autres. La densification est ralentie lorsque le grossissement des grains devient important.



**Figure 6- Mise en évidence des différentes étapes du frittage sur un empilement de billes de verre (illustration par des images obtenues en tomographie X) [72].**

La compaction des poudres peut être effectuée en matrice fermée ou en condition isostatique avec ou sans application de contraintes extérieures (température par exemple). Lors d'une compression en matrice fermée, une force axiale est appliquée entre deux plateaux parallèles d'une presse rigide. Des contraintes radiales assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales de la matrice sont ainsi produites. Ces contraintes sont plus fortes au point d'application de la force et deviennent plus faibles en s'éloignant, ceci étant dû au frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Par conséquent la densité est plus élevée près des parois et plus faible au centre de l'échantillon. L'éjection de la pastille hors de la matrice fermée est délicate à cause du relâchement localisé des contraintes et du frottement avec les parois de la matrice pouvant conduire à une fissuration du comprimé.

La compression isostatique permet de pallier à ces inconvénients. Elle consiste à introduire la poudre dans un récipient, en caoutchouc naturel ou en élastomère. Ce moule est placé dans une enceinte haute pression en acier et la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide (généralement de l'huile). De meilleures densifications sont obtenues par ce procédé tout en limitant le risque de fissuration (densification plus homogène et plus élevée).

Ces deux méthodes de compression (en matrice fermée et isostatique) nécessitent un recuit thermique afin de compléter la densification. Lors de cette nouvelle étape, une croissance granulaire et des problèmes d'interdiffusion peuvent être observés compte tenu des températures utilisées. Ces procédés permettent d'obtenir de bonnes densifications des poudres d'oxydes pyrochlore [73–75].

De nouvelles méthodes de densification permettant d'accélérer le processus cinétique de diffusion ont vu le jour dans le but de limiter la croissance granulaire dans le cadre des nanomatériaux mais aussi de permettre le frittage des céramiques réfractaires. Nous retrouvons le processus de frittage sous-charge (HP Hot Pressing) qui consiste en une compression uniaxiale du matériau tout en appliquant une température élevée ou le frittage flash (SPS Spark Plasma Sintering) qui se fait par l'application de pulses de courant de très forte intensité (Figure 7). Dans les techniques conventionnelles (HP), la matrice est généralement chauffée par le rayonnement d'un four entourant cette dernière. Afin d'éviter un choc thermique de la matrice une vitesse de chauffe lente est appliquée, en conséquence de quoi un grossissement des particules est observé. L'application du courant électrique à travers l'échantillon conduit à un chauffage très rapide et efficace. Par conséquence, la densification du matériau peut se faire très rapidement (quelques minutes en fonction du matériau limitant le grossissement des grains) [76].

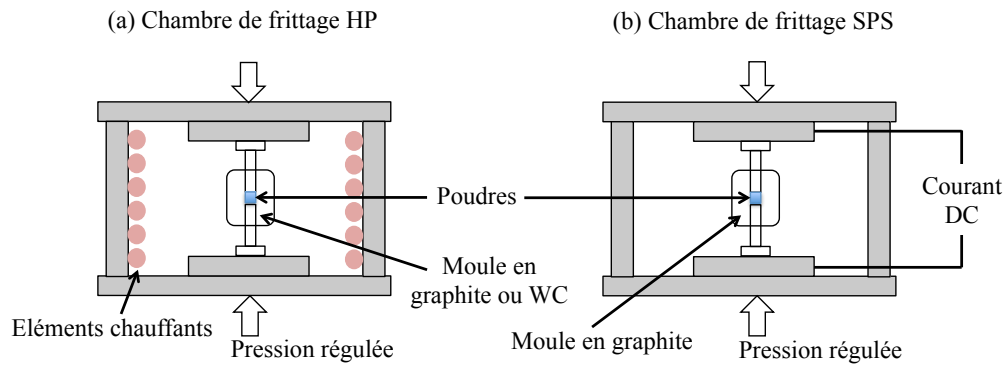


Figure 7- Comparaison de chambre de frittage HP et frittage SPS [76].

### I-3. Etat de l'art sur les matériaux à conduction protonique

#### I-3.1. Généralités

Face aux demandes croissantes en énergie et à l'appauvrissement à court terme des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), la tendance mondiale est au développement des énergies non émettrices de gaz à effets de serre. Dans ce contexte, plusieurs technologies de piles à combustible utilisant l'hydrogène ont été développées.

Les piles à combustible produisent de l'électricité par une réaction électrochimique dans laquelle l'oxygène et un combustible riche en hydrogène se combinent pour former de l'eau. Elles sont très économes en énergie (2-3 fois plus efficace que les centrales thermiques ou des moteurs à combustion), surtout si la chaleur produite par la réaction est également collectée [77]. Dans le cas où l'hydrogène est extrait de la biomasse, qui se comporte comme un capteur solaire, l'énergie utilisable peut être supérieure à l'énergie dépensée [78]. Les piles à combustible sont utilisées dans une large gamme d'applications portables, stationnaires et de transport, incluant des chargeurs de batterie, des chauffages domestiques et des moteurs automobiles. Il existe plusieurs types de technologies de piles à combustible (Tableau 3). Elles se différencient selon la nature de l'électrolyte et leur température de fonctionnement. Les technologies les plus matures sont les suivantes :

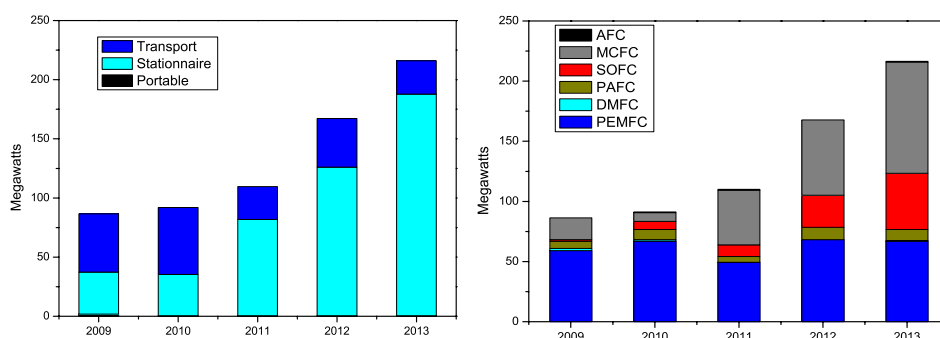
- Les piles à membranes polymère (PEMFC - conduction protonique) fonctionnent vers 90°C. Néanmoins, les PEMFC présentent certains désavantages comme l'empoisonnement du catalyseur ou encore une gestion délicate de l'eau produite [79,80].
- Les piles à oxydes solides (SOFC - conduction oxyde) opèrent à des températures supérieures à 700°C. Les caractéristiques de ces dernières quasi-idéales pour un fonctionnement optimum, à l'exception d'un vieillissement prématuré des matériaux qui réduit considérablement leurs durées de vie [81,82].

- Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC – conduction des carbonates) fonctionnent à des températures supérieures à 650°C. Elles montrent parmi les plus grandes efficacités parmi tous les types de piles à combustible et ne sont pas sujettes aux problèmes de matériaux à haute température qui affectent la technologie des piles à combustible à oxyde solide. Leurs points faibles sont la gestion d'un électrolyte liquide (sel fondu de carbonate) et les risques de corrosion abrégant la durée de vie de la pile [83].

La Figure 8 indique d'une part les différents secteurs d'applications des piles à combustible et d'autre part montre la répartition de la puissance délivrée (en MW) des différentes technologies de piles à combustible existantes entre 2009 et 2013.

**Tableau 3- Les différentes types de pile à combustible [84].**

Description	Électrolyte	Ions mis en œuvre	Température de fonctionnement	Fuel	Efficacité	Domaine d'application
AFC	Hydroxyde de potassium	$\text{OH}^-$	50-200°C	$\text{H}_2$	50%	Portable, transport
PEMFC	Membrane polymère	$\text{H}^+$	50-100°C	$\text{H}_2$	40-50%	Portable, transport, stationnaire
DMFC	Membrane polymère	$\text{H}^+$	60-200°C	$\text{CH}_3\text{OH}$	40%	Transport, stationnaire
PAFC	Acide phosphorique	$\text{H}^+$	200°C	$\text{H}_2$	40%	Transport, stationnaire
MCFC	Carbonate de métaux alcalins	$\text{CO}_3^{2-}$	650°C	$\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$	>50%	stationnaire
PCFC	Céramique	$\text{H}^+$	400-600°C	Tout		stationnaire
SOFC	Céramique	$\text{O}^{2-}$	700-1000°C	Tout	>50%	stationnaire



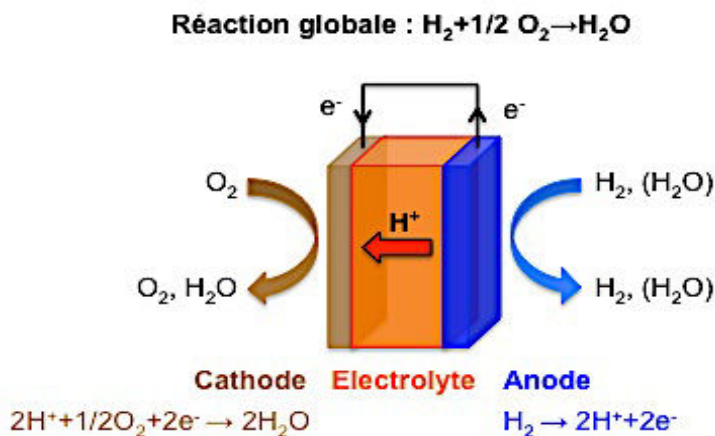
**Figure 8- Répartition de secteurs d'applications des piles à combustibles et puissance délivrée des différentes technologies de piles à combustible existantes entre 2009 et 2013 [85].**



Afin de pallier aux difficultés rencontrées pour les PEMFC et les SOFC, des concepts innovants de piles à combustible ont émergé pour un fonctionnement à des températures intermédiaires. Le transport de l'ion oxyde étant considérablement ralenti en dessous de  $600^\circ\text{C}$ , c'est notamment de nouveaux électrolytes à conduction protonique qui sont recherchés (les PCFC, d'après l'acronyme anglais Protonic Ceramic Fuel Cell). L'électrolyte serait alors un conducteur protonique ne contenant pas d'eau dans sa structure mais où l'hydrogène est lié à un oxygène formant ainsi un groupe hydroxyle. Les piles à combustible PCFC utilisent une technologie intermédiaire entre les PEMFC et les SOFC. En effet, la pile PCFC se caractérise par une membrane conductrice de protons (comme les piles PEMFC) en matériau céramique (comme les piles SOFC). Le fonctionnement d'une pile PCFC sera similaire à celui d'une pile PEMFC (l'espèce qui traverse la membrane est le proton, donc différent de celui d'une pile SOFC), mais la mise en forme des matériaux est proche de celle d'une pile SOFC (matériaux céramiques travaillant à  $T > 400^\circ\text{C}$ , différent de celui d'une pile PEMFC).

### I-3.2. Fonctionnement d'une pile à combustible PCFC

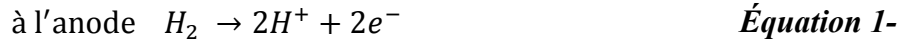
Une pile à combustible est constituée de plusieurs cellules élémentaires, dont le nombre détermine la tension et l'intensité du courant délivré. Ces cellules électrochimiques sont constituées d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. La Figure 9 reprend le schéma de principe du fonctionnement d'une pile à combustible de type PCFC avec les réactions d'oxydoréduction qui y ont lieu.



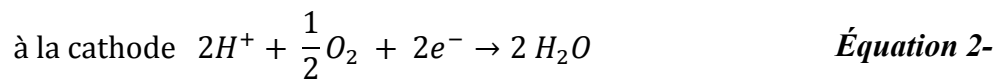
**Figure 9- Principe de fonctionnement d'une pile PCFC.**

La conversion de l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique se fait par un apport continu du côté de l'anode d'un gaz combustible, sous forme de dihydrogène, dont la combustion est assurée par un apport, du côté de la cathode, d'un comburant tel que le dioxygène de l'air. Les deux électrodes, l'anode et la cathode, doivent être poreuses pour permettre la circulation de ces gaz.

Le dihydrogène gazeux est préalablement oxydé à l'anode, libérant ainsi des protons et des électrons (Équation 1). Les électrons rejoignent la cathode via un circuit extérieur, générant ainsi un courant électrique.



La cathode est séparée de l'anode par un électrolyte solide, isolant électrique, qui doit transporter les protons ( $H^+$ ). Cette migration s'effectuant dans une phase solide, elle n'est possible qu'à des températures intermédiaires ( $400^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$ ). Ces ions  $H^+$  sont amenés jusqu'à la cathode et vont réduire le dioxygène :



Ces réactions d'oxydoréduction, qui se produisent au sein de la pile à combustible, conduisent à la formation d'un courant électrique, d'eau et de chaleur selon le bilan réactionnel suivant :



La formation de l'eau du côté de la cathode permet d'éviter la dilution du carburant avec de l'eau, un meilleur rendement énergétique est par conséquent obtenu avec un fonctionnement de la cellule à la puissance maximale [86].

### I-3.3. Mécanismes de conduction protonique

#### I-3.3.1. Formation des défauts protoniques

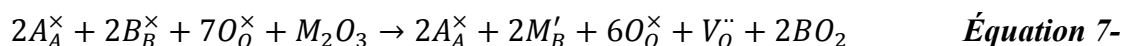
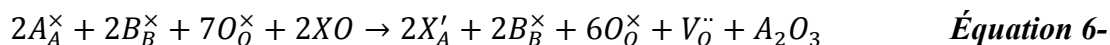
Pour qu'il y ait conduction protonique dans l'électrolyte, il est nécessaire dans un premier temps de former des porteurs de charges qui pourront ensuite migrer. Contrairement au mécanisme rencontré dans le cadre d'une conduction anionique où les porteurs de charges (ions  $O^{2-}$ ) migrent par diffusion entre les lacunes d'oxygène, la conduction protonique se fait par « sauts » de protons d'un oxygène à son voisin au sein de la structure du matériau. Cette association proton-oxygène est appelée défaut protonique et est notée  $OH^\cdot$ . Ces défauts sont soit présents dès le départ dans la structure soit créés par ajout de dopants.

Dans un oxyde stœchiométrique et en l'absence de dopants ou d'impuretés, ces oxydes présentent essentiellement des défauts de stœchiométrie purement thermiques. Les deux types de défauts cristallins les plus courants dans les matériaux ioniques sont les défauts de Frenkel et les défauts de Schottky. Toutefois en ce qui concerne les matériaux pyrochlores, des études ont montré que les défauts de Frenkel impliquant une lacune en oxygène  $V_O^{\bullet\bullet}$  et un oxygène en position interstitielle  $O_i''$  sont privilégiés. Ces défauts de Frenkel sont produits lorsqu'un atome est déplacé de sa position normale vers un site interstitiel, formant ainsi une paire de défauts. Les défauts de Frenkel peuvent se noter de la manière suivante impliquant les sites de Wickoff  $8a$ ,  $8b$  et  $48f$ .



De plus, Wilde [87] a montré que le mécanisme de saut se faisait préférentiellement sur les sites  $48f$ . Il est toutefois possible d'observer des lacunes sur les sites  $48f$  et  $8b$  [88].

Il est possible d'introduire des défauts en introduisant dans le matériau un dopant de valence inférieure à la valence des cations A ou B. Les sites vacants d'oxygène compensent l'effet du dopant suivant la réaction (notation Kröger-Vink) [89].



où  $A_A^{\times}$  est l'atome A à sa position initiale (charge effective = 0 donc  $\times$ )

$O_O^{\times}$  est l'oxygène à sa position initiale (charge effective = 0)

XO est l'oxyde de métal utilisé pour doper le site A

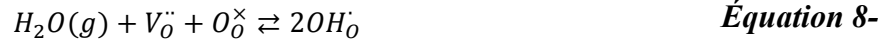
$M_2O_3$  est l'oxyde de métal utilisé pour doper le site B

$X_A'$  est le dopant X sur le site A (charge effective = -1 donc  $'$ )

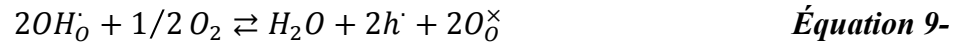
$V_O^{\bullet\bullet}$  est la lacune d'oxygène charge effective = +2 donc  $\bullet\bullet$ )

### I-3.3.2. Hydratation des matériaux

C'est la présence des défauts qui permet d'incorporer des protons dans la structure. La dissociation de l'eau au contact d'un conducteur protonique se fait selon la réaction donnée en Équation 8. En effet, les espèces protoniques peuvent être formées par absorption dissociative de la vapeur d'eau en présence de lacunes d'oxygène. L'eau s'insère dans un site vacant du réseau cristallin, conduisant avec un oxygène du réseau à la formation de deux entités hydroxyles capables de libérer deux protons pouvant sauter d'un atome d'oxygène à un autre atome d'oxygène voisin. Cette dissociation de la molécule d'eau est importante car c'est elle qui conditionne la conduction par les protons [90–92].



Les défauts protoniques ( $OH^{\bullet}$ ) sont en concurrence avec d'autres défauts chargés comme par exemple les trous électroniques ( $h^{\bullet}$ ) et les lacunes d'oxygène ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ). La formation et l'annihilation des ces défauts chargés positivement peuvent être décrites de la manière suivantes [93,94]:



Ces dernières réactions sont endothermiques. Par conséquent, la concentration des lacunes d'oxygène augmente lorsque la température augmente au détriment de celle des défauts protoniques. La concentration de défauts protoniques domine à basse température tandis que celle des lacunes d'oxygène domine à haute température.

#### ***I-3.3.3. Méthodes de caractérisations de l'hydrogène***

Il est primordial de bien caractériser les protons présents dans les céramiques oxydes afin de comprendre les mécanismes impliqués dans la diffusion protonique. Colomban [95] divise les méthodes de caractérisations de l'hydrogène en deux types :

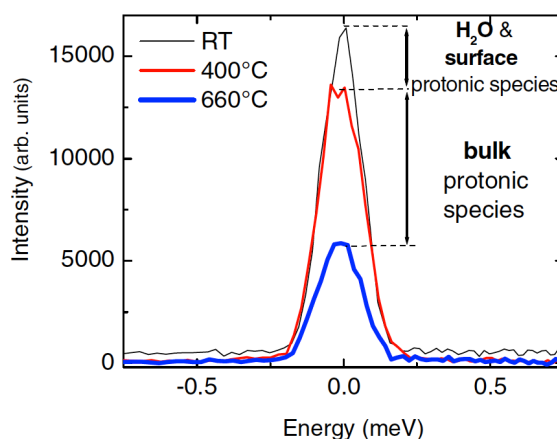
##### ***– Les méthodes directes***

Elles reposent sur l'étude d'une propriété spécifique de l'atome ou du noyau H.

La *spectroscopie infra-rouge* permet de connaître l'environnement de dissolution des protons, grâce à la valeur du nombre d'onde correspondant à l'élongation de la liaison O-H ( $\bar{\nu}_{OH}$ ) [96]. Cette valeur est fortement affectée par la force de liaison de O-H. Plus une liaison O-H sera forte, plus petit son nombre d'onde  $\bar{\nu}_{OH}$  sera. Si de larges bandes sont observées, les protons dissous se trouvent alors dans une position stable. Les composés présentant de telles bandes larges seraient de bons candidats en tant que conducteurs protoniques [97,98].

La *diffraction des neutrons* permet de localiser les positions des protons dans un réseau cristallin. En diffraction des rayons X, il s'avère impossible de positionner les atomes légers tels que l'hydrogène, ce qui n'est pas le cas pour les neutrons thermiques qui ont une forte interaction avec l'hydrogène. Sata *et al.* [99] ont montré que les protons ont été placés entre deux atomes d'oxygène adjacents dans le matériau  $\text{SrTiO}_3$  dopé au Sc. La combinaison de la méthode Rietveld et la méthode d'entropie maximale (MEM Maximum-Entropy-Method) peut également être très utile pour analyser les données de diffraction obtenues en modifiant les modèles de structure et la détermination des structures désordonnées [100].

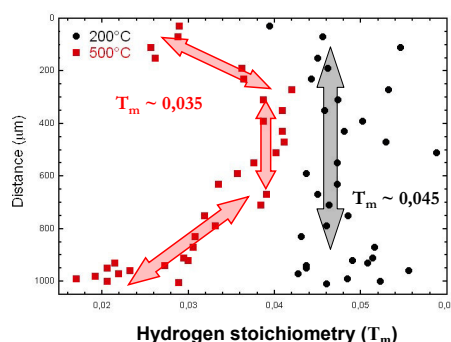
Les sections efficaces incohérente et cohérente de l'hydrogène étant très différentes ( $\sigma_{\text{inc}} = 80.27$  et  $\sigma_{\text{coh}} = 1.76$  barns), la technique de diffusion élastique des neutrons est particulièrement adaptée même lorsque la teneur en hydrogène est faible [95]. La Figure 10 présente un exemple de spectre obtenu pour le composé  $\text{SrZrLnO}_{3-\delta}$  en fonction de la température de fonctionnement. La présence des protons en surface ainsi que dans le volume du matériau est observé à température ambiante. Après différents recuits thermiques à différentes températures, les protons de surface puis les protons présents dans le volume du matériau sont éliminés.



**Figure 10- La variation de l'intensité de pic de diffusion élastique des neutrons en fonction de la température de recuit pour le composé  $\text{SrZrLnO}_{3-\delta}$  [101].**

La spectroscopie d'impédance est la méthode de prédilection pour mesurer la conductivité ionique des matériaux [102–104]. Elle donne une vision globale des propriétés électriques d'un matériau, alors qu'il a été montré que les phénomènes de transport étaient fortement influencés par des modifications parfois très localisées de la structure (déformation de la maille initiale, répartition des atomes...) et de la composition (dopage chimique, impuretés...) du matériau.

Par sa capacité à mesurer l'hydrogène indépendamment de sa spéciation, l'*analyse par microsonde nucléaire*, basée sur la mise en œuvre d'un microfaisceau d'ions légers énergétiques, est un outil quasi-idéal sous réserve que les concentrations concernées soient compatibles avec ses limites de détection (actuellement de l'ordre de la dizaine de ppm atomique) [105]. Il a été possible de tracer des profils de concentration en hydrogène à l'aide de mesures ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) pour le composé pérovskite  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ . La Figure 11 reporte les profils en hydrogène obtenus par microanalyse nucléaire [106].



**Figure 11- Profil de diffusion de l'hydrogène dans des échantillons de BCY10 obtenu par combustion (recuits 20 minutes à 200°C et 500°C) [106].**

#### – Les méthodes indirectes

L'*analyse thermogravimétrique* est une méthode indirecte de mesure de la teneur en hydrogène contenue dans un matériau, via le suivi de la masse du composé en fonction de la température de recuit [103]. L'équipe de Kjolseth utilise simultanément la thermogravimétrie et la *calorimétrie différentielle à balayage* pour mesurer directement les variations d'enthalpie molaire d'une réaction d'incorporation de l'eau [107].

#### **I-3.3.4. Mécanismes de conduction protonique**

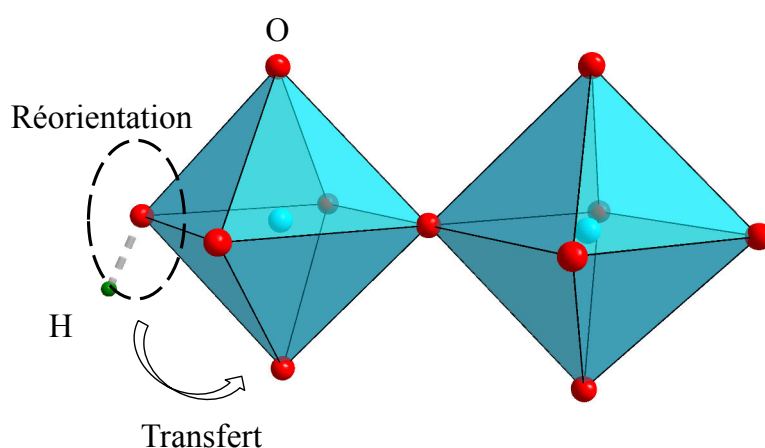
De nombreuses techniques de caractérisations sont donc utilisées pour observer le déplacement du proton dans les oxydes, et ceci dans le but de comprendre les mécanismes de conduction protonique. La conduction protonique étant un processus complexe, le couplage des différentes méthodes de caractérisation de l'hydrogène est nécessaire. Du fait du faible rayon du proton, les ions  $H^+$  ne peuvent pas être isolés dans le solide aux conditions d'équilibre [108]. En raison de leur fort pouvoir polarisant, ils créent des liaisons covalentes avec un ou deux ions de leur environnement.

Trois mécanismes de conduction ont été proposés [109]. Le premier considère que le proton est lié à un ion mobile, comme par exemple l'oxygène pour former un ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  mobile. Le second cas suppose que l'ion  $\text{H}^+$  est attaché à une molécule mobile comme l'eau  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou l'ammoniaque  $\text{NH}_4^+$ . Dans ces cas de figure, le proton se déplace à travers le réseau via un « véhicule ». Ces mécanismes sont généralement observés en solution aqueuse. Le troisième mécanisme stipule que le site accepteur du proton est un ion immobile du réseau cristallin. Dans ce dernier cas, la conduction ne peut se faire que par le saut du proton lui-même du site accepteur vers un site adjacent. Ce mécanisme est connu sous le nom de mécanisme de Grotthuss.

C'est le mécanisme de conduction protonique le plus probable dans les céramiques oxydes à haute températures ( $T > 300^\circ\text{C}$ ). Le proton se déplace d'ion oxygène en ion oxygène par formation d'un ion hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Il s'ensuit un saut de proton sur un site oxygène adjacent accepteur. Le saut s'effectue en deux étapes :

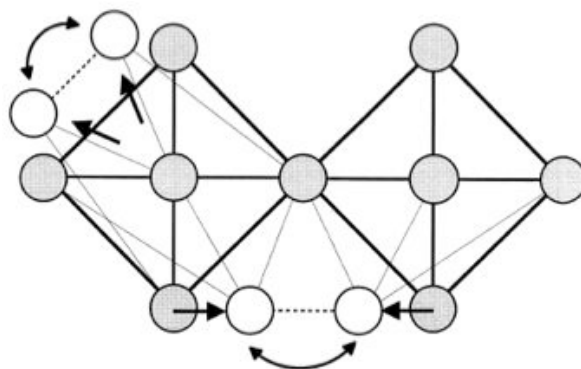
- (i) *une diffusion rotationnelle du proton* (étape rapide car la barrière d'activation est faible, de l'ordre de 0.1 eV). Les vibrations de la liaison O-H permettent la réorientation des ions hydroxyles sur ce site.
- (ii) *un saut du proton* vers son plus proche voisin du site accepteur. Ce dernier processus est considéré comme l'étape limitante dans le mécanisme de conduction protonique.

La Figure 12 montre les processus successifs de réorientation et saut des protons vers les plus proches voisins du site accepteur. Des études d'isotopies ont montré que la conduction du proton provient du transport des protons libres et non des espèces hydroxyles [110,111].



**Figure 12 Le mécanisme de Grotthuss.**

Des études de dynamique moléculaire sur des systèmes pérovskites ont montré l'existence de deux modes de transfert : transfert intra-octaèdre et transfert inter-octaèdre [112]. Le mode de transfert dépend des paramètres de maille du composé. Le transfert intra-octaèdre se produit dans les pérovskites avec de grands paramètres de réseau (par exemple  $BaZrO_3$ ) tandis que le mode inter-octaèdre est observé pour les pérovskites avec de plus petits paramètres ( $SrTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ). La Figure 13 montre les deux modes de transfert possibles.



**Figure 13** Le transfert d'intra-octaèdre et d'inter-octaèdre pour les pérovskites [112].

#### ***1-3.3.5. Influence de la basicité des cations sur les propriétés de conduction***

La littérature regroupe de nombreux exemples de matériaux pyrochlores possédant des propriétés de conduction protonique [74,111,113], ces exemples ont permis de mettre en évidence un rôle important de la nature des cations dans les sites A ou B de la structure pyrochlore. Par ailleurs, nous avons vu que les propriétés de conductivité ionique sont étroitement corrélées au nombre de lacunes en oxygène présentes au sein de la structure. Le dopage joue par conséquent un rôle non-négligeable en ce qui concerne les propriétés de conduction ionique [102].

Il est possible d'effectuer un dopage soit par substitution d'un cation trivalent par un cation divalent sur le site A (16d) soit par substitution d'un cation tétravalent par un cation trivalent ou divalent sur le site B (16c). Omata a montré que la solubilité du proton dans le système  $(La_{2-x}M_x)Zr_2O_{7-\delta}$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) est environ trois fois supérieure à celle du système  $La_2(Zr_{2-x}M_x)O_{7-\delta}$  [114]. Lorsque la substitution a lieu sur le site du lanthane (cation A), les lacunes existantes sont situées dans les sites de Wyckoff 8b et 48f (positions des oxygènes), tandis que lors d'une substitution du zirconium (sur le site 16c du cation tétravalent) seule la lacune située sur le site de l'oxygène en position 48f est observée. La basicité de l'oxygène autour du cation  $La^{3+}$  est plus importante que la basicité de l'oxygène autour du cation  $Zr^{4+}$ , on en déduit que l'acidité de la lacune en position 8b est supérieure à celle de la lacune située en position 48f. Si l'on applique la théorie de la basicité des oxydes à partir de la théorie proposée par Lux-Flood en 1939 [115], la lacune située sur le site 8b peut accepter une plus forte teneur de  $HO^-$  par rapport à lacune située en position 48f.



### I-3.4. Les matériaux pour piles PCFC

Comme mentionné précédemment, un cœur de pile PCFC est un empilement constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode. L'électrolyte solide (céramique de type oxyde) joue à la fois le rôle de conducteur ionique et d'isolant électronique. Les performances de l'ensemble étant principalement conditionnées par les propriétés de conduction protonique de l'électrolyte. Un cahier des charges des performances attendues de l'ensemble d'une pile à combustible de type PCFC est décrit ci-après. Une fois le choix du matériau d'électrolyte effectué, il restera à sélectionner les matériaux des électrodes (anode et cathode) compatibles, à la fois chimiquement avec l'électrolyte et les températures de fonctionnement.

#### I-3.4.1. Cahier des charges

Un matériau d'électrolyte doit être un isolant électronique tout en étant un conducteur ionique. Pour ce faire, sa conductivité électronique ( $\sigma_e$ ) doit être négligeable devant sa conductivité ionique ( $\sigma_i$ ). Les matériaux conducteurs sont caractérisés par le nombre de transport  $t$  des entités mobiles sous l'action d'un gradient de potentiel électrostatique. Les nombres de transport ionique et électronique ( $t_i$  et  $t_e$  respectivement) sont définis à partir des conductivités ionique et électronique (Équation 12) :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum \sigma} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \quad \text{avec } t_i + t_e = 1 \quad \text{Équation 12-}$$

Si le nombre de transport ionique  $t_i$  est supérieur ou égal à 0.9 (et par conséquent  $t_e$  inférieur ou égal à 0.1), le matériau est considéré comme un conducteur ionique pur. Dans le cas contraire, un court-circuit peut avoir lieu, limitant très fortement l'utilisation de tels matériaux comme électrolyte.

Notons également qu'une diminution de la température de fonctionnement engendre une diminution de la conductivité de l'électrolyte selon l'équation suivante :

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Équation 13-}$$

avec  $\sigma$  la conductivité ionique (en  $S.cm^{-1}$ ),  $\sigma_0$  le facteur pré-exponentiel,  $T$  la température (en K),  $E_a$  l'énergie d'activation (en eV) et  $k$  la constante de Boltzmann  $8,62.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ .

Pour conserver les performances électriques de l'électrolyte à plus basse température (gamme 400°C - 600°C), il apparaît nécessaire de diminuer la résistance de l'électrolyte en diminuant son épaisseur (Équation 14) :

$$R = \frac{e}{S} \rho \quad \text{Équation 14-}$$

avec R la résistance (en  $\Omega$ ), e l'épaisseur (en cm), S la surface (en  $\text{cm}^2$ ), et  $\rho$  la résistivité du matériau (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Cependant, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ne doit pas se faire au détriment des propriétés mécaniques (résistance au fluage) et de la résistance aux chocs thermiques (dilatation des matériaux). C'est pourquoi la recherche de nouveaux matériaux présentant une conduction ionique suffisante, c'est-à-dire supérieure ou égale à  $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température moyenne est une nécessité dans ce cadre du développement des piles à combustible.

Les matériaux d'électrolyte doivent présenter à la fois une forte conductivité protonique, une bonne stabilité à l'environnement de travail (c'est à dire une insensibilité à la carbonatation mais aussi à l'hydrolyse en atmosphère humide), ainsi que l'absence de réactivité vis-à-vis des matériaux d'électrode qui leur sont associés. La qualité de l'électrolyte ne doit pas être altérée lors du procédé de mise en forme du cœur de pile (projection plasma, cofrittage, etc.) qui a lieu à haute température ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ) [116]. Il est donc nécessaire de sélectionner des matériaux d'électrodes en adéquation avec les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte (coefficients de dilatation proches et inertie chimique) afin de limiter les phénomènes de diffusion des éléments entre les différents composants de la pile.

En ce qui concerne les matériaux d'électrodes, qui sont le siège des réactions d'oxydoréduction amenant à la production d'un courant électrique dans la pile, les contraintes sont principalement liées à leur stabilité en milieu réducteur (à l'anode) ou en milieu oxydant (à la cathode) et une bonne compatibilité mécanique et chimique avec l'électrolyte. Les matériaux doivent être poreux (20% à 40% de porosité), afin de laisser le passage du gaz et/ou permettre l'évacuation de la vapeur d'eau formée à la cathode. Ces matériaux doivent présenter une conductivité électronique élevée ( $10$  à  $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Le Tableau 4 résume le cahier des charges attendues pour une application de la pile PCFC [117].

**Tableau 4- Cahier des charges pour les piles PCFC [117].**

Sous air humidifiée entre 400° et 600°C	Electrolyte	Anode	Cathode
Stabilité chimique (atm)	$10^{-20} < p\text{O}_2 < 10^{-1}$	$10^{-20}$	$10^{-1}$
Conductivité protonique	$> 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	Préférable	Préférable
Conductivité électronique	Nulle	$> 100 \text{ S cm}^{-1}$	$> 100 \text{ S cm}^{-1}$
Résistance Spécifique de surface (ASR)	$< 0.15 \Omega \text{ cm}^2$	$< 0.15 \Omega \text{ cm}^2$	$< 0.15 \Omega \text{ cm}^2$
Microstructure	Dense ( $> 95\%$ )	Poreuse	Poreuse
Activité catalytique	-	Elevée	Elevée
Coefficient d'expansion thermique ( $\text{K}^{-1}$ )	Similaires à $\pm 20\%$ et habituellement $\sim 10^{-5}$		

#### ***I-3.4.2. Les matériaux d'anode***

Un matériau d'anode doit posséder une conductivité électronique élevée ( $\approx 100 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et une excellente activité catalytique pour la réaction d'électrode :



Trois catégories de matériaux sont répertoriées dans la littérature pour une utilisation en tant qu'anode de pile PCFC.

– Métaux et alliages

On retrouve par exemple l'utilisation des métaux nobles tels que le palladium ou le platine [118]. Mais en raison du coût élevé de ces derniers, la recherche s'oriente plutôt vers l'utilisation de métaux de transition tels que le nickel, le cuivre ou le cobalt. Ces métaux sont parfois associés à d'autres métaux pour empêcher la croissance ou l'agglomération des grains lors du frittage, pouvant entraîner une diminution de l'activité catalytique de l'électrode [119–121]. Des alliages de type Ni-Cr ou Ni-Al sont également envisageables [121].

Ces matériaux sont de bons candidats en raison de leurs propriétés de conduction électronique. Néanmoins la réaction d'électrode (Équation 15) est limitée aux zones dites de point triple, à savoir la zone de contact entre l'électrolyte (diffusion des  $\text{H}^+$ ), l'anode métallique (transport des électrons  $\text{e}^-$ ) et le gaz (arrivée de  $\text{H}_2$ ) [120].

– Composite céramique / métal

Afin d'augmenter les performances de l'anode, on peut associer la conductivité électronique d'un métal et la conductivité ionique ou protonique d'une céramique [119,120,122,123]. On retrouve ainsi le cermet Ni-YSZ en tant qu'anode pour pile PCFC [120], où la zircone yttrée YSZ est un matériau très bon conducteur des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$ . Cependant avec cette association (conduction mixte  $\text{O}^{2-} / \text{e}^-$ ) la réaction d'électrode se limite toujours aux zones de points triples.

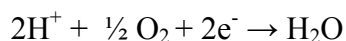
En revanche, l'association d'un cermet conducteur mixte  $\text{H}^+ / \text{e}^-$  permettrait à la réaction d'électrode de se produire sur l'ensemble du volume du cermet : l'hydrogène est directement oxydé à l'anode et les espèces  $\text{H}^+$  peuvent transiter à travers l'anode pour rejoindre l'électrolyte [124]. Cependant cette réaction ne peut se produire qu'en présence d'hydrogène gazeux et par conséquent la réaction d'électrode se trouve de nouveau limitée aux points triples. Zhang *et al.* ont montré que le cermet  $\text{Ni-BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  présente une conductivité électrique de  $350 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  [121,125,126], ce qui en fait un très bon candidat dans cette catégorie.

– Oxydes conducteurs mixtes

L'utilisation d'oxydes conducteurs mixte est une autre possibilité de matériaux d'anode. L'hydrogène est alors directement oxydé au contact de l'anode, qui assure le transport des protons et des électrons. L'ensemble du volume de l'anode est alors accessible. Shimura *et al.* ont montré que l'oxyde  $Sr_2TiO_4$  devient conducteurs mixtes ( $H^+ / e^-$ ) dans l'hydrogène grâce à la substitution du titane par de l'indium [119]. Cependant, sa conductivité maximale reste inférieure à  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ .

**I-3.4.3. Les matériaux de cathode**

Comme dans le cas des matériaux d'anode, il est également possible de classer les cathodes en trois catégories de matériaux. Ces matériaux doivent avoir une conductivité électronique élevée ( $\approx 100 \text{ S.cm}^{-1}$ ), une résistance spécifique de surface faible et posséder une bonne activité catalytique pour la réaction d'électrode :



**Équation 16-**

– Conducteurs électroniques simples

Tout comme précédemment, la réaction d'électrode (Équation 16) ne peut théoriquement se produire qu'aux zones de point triple, lieu où se rencontrent les électrons (du métal), les protons (de l'électrolyte) et l'oxygène gazeux (arrivée de gaz). C'est à cet endroit qu'est localisée la formation de la vapeur d'eau et donc à partir de cet endroit que l'évacuation de cette vapeur devra avoir lieu. Une microstructure adaptée est donc nécessaire.

On retrouve les métaux précieux tels que le platine et le palladium [127,128]. L'argent peut aussi être utilisé comme matériaux de cathode, de l'oxyde d'étain peut alors être ajouté pour former le composite  $Ag-SnO_2$  dans le but d'éviter le frittage ou l'agglomération des particules d'argent [120]. On trouve également des métaux de transition (Co ou Ni) sous forme de métal ou d'oxydes [129,130]. Il est toutefois à noter que certains matériaux ne sont utilisés comme cathode que pour pouvoir étudier les propriétés de conductivité d'un nouveau matériau d'électrolyte.

– Conducteurs mixtes  $O^{2-} / e^-$

Il existe là aussi de nombreux matériaux, principalement de la famille des pérovskites. Comme les matériaux de cathode ne sont pas l'objet de cette thèse, nous ne présenterons que quelques matériaux spécifiques. Parmi les matériaux à conduction mixte, le manganite de lanthane substitué au strontium ( $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ) est envisagé comme matériau de cathode pour les piles PCFC [131–133]. Les cobaltites possèdent généralement des conductivités électroniques élevées ( $\approx 1000 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ ) [134–136].

– Oxydes conducteurs mixtes  $H^+ / e_-$

L'utilisation d'un conducteur mixte protons / électrons permet d'effectuer la réaction d'électrode sur l'ensemble de l'interface gaz / cathode (cf. Fig. 12). Les protons traversent la membrane pour arriver jusque dans la cathode où circulent aussi les électrons : l'eau est alors formée à l'interface gaz / cathode, ce qui devrait *a priori* favoriser son évacuation.

On retrouve les composés lamellaires  $AMO_2$  ( $A = Li$  ou  $Na$  ;  $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ). Ces composés présentent de bonnes conductivités électroniques et ioniques. C'est pourquoi ce sont des candidats prometteurs autant pour les électrodes positives de batteries lithium-ion que pour des matériaux de cathode pour pile PCFC. En effet, leur structure consiste en une alternance de feuillets de type  $MO_2$ , les cations  $A$  étant situés dans l'espace interfeuille. Ces composés sont donc capables d'insérer des cations alcalins ( $Li^+, Na^+, K^+$ ) [120].

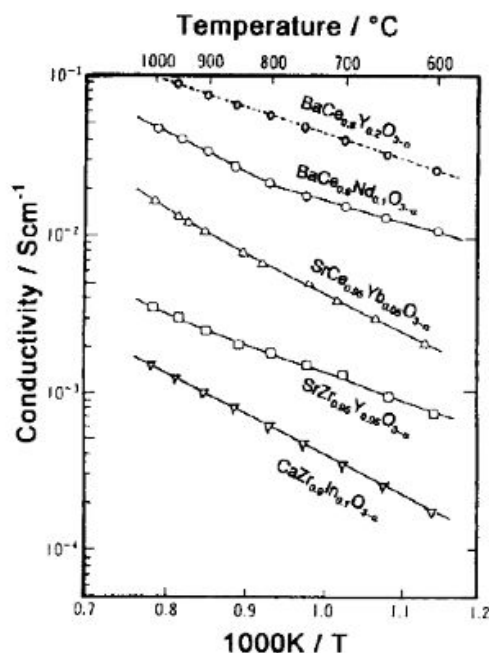
**I-3.4.4. Les matériaux d'électrolyte**

Au début des années 1980, Iwahara *et al.* [137] ont mis en évidence une conductivité ionique intéressante dans des systèmes pérovskites en présence d'atmosphère humide. Cette découverte a ouvert la voie à de nombreuses applications. A l'heure actuelle, il existe de nombreux exemples de matériaux envisagés dans le domaine des électrolytes conducteurs protoniques. Nous nous limiterons ici aux principaux axes de recherches.

– Les composés de type pérovskite :  $AMO_{3-\delta}$

Les pérovskites sont les composés les plus étudiés dans le domaine des électrolytes protoniques [137–140]. En particulier, les cérates apparaissent comme les meilleurs conducteurs protoniques en raison de leur conductivité importante ( $0.02 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ ) [140]. Ces matériaux présentent néanmoins des problèmes de stabilité chimique et mécanique à haute température en présence de vapeur d'eau et de gaz carbonique [141]. Ces problèmes d'instabilité sont intrinsèquement associés à la conductivité protonique élevée [142]. Leurs homologues à base de zirconate sont certes moins sensibles à la carbonatation mais ont une résistance mécanique plus faible que les cérates [143]. Les zirconates dopés présentent également une plus grande stabilité chimique, mais des difficultés de frittage et une forte résistance aux joints de grains sont rapportés [144].

La substitution du cation métallique  $M$  par un cation trivalent ( $Y, Gd, In, Sn$ ) permet d'augmenter les propriétés de diffusion de l'hydrogène [122,137,138,145–147]. La Figure 14 montre quelques exemples de conductivités protoniques de pérovskites [148], parmi ces composés, le  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  présente la plus forte [149,150].



**Figure 14- Conductivité protoniques de quelques pérovskites sous atmosphère humide. D'après [148].**

D'autres formulations ont été étudiées ( $AMO_{3-\delta}$  avec  $A=La$  et  $Ba$   $M=Pr, Sc, Er, \dots$ ). Le composé  $BaPrO_3$  substitué au  $Gd$  possède une conductivité de  $0.1 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  mais est instable sous hydrogène [151]. D'autres systèmes tels que  $(La_{1-x}Sr_x)MO_{3-\delta}$  ( $M=Sc, In, Lu, Er, Y$ ) présentent de trop faibles conduction protoniques pour répondre au cahier des charges ( $<10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [152–161].

– Les composés de type Brownmillerite :  $A_2B_2O_5$

La brownmillerite est un type de structure pérovskite déficient en oxygène où la lacune en oxygène est ordonnée, avec des couches alternatives d'octaèdres  $BO_6$  et de tétraèdres  $BO_4$ . Les composés  $Ba_2In_2O_5$  et ses dérivés dopés sont de bons candidats [161–164]. Néanmoins ces composés deviennent complètement déshydratés lorsque la température est supérieure à  $300^\circ\text{C}$  [165]. Les études portent maintenant sur des essais de substitution afin d'augmenter la température de transition entre la phase hydratée et déshydratée [166].

– Les composés de type Ortho-Niobiate et Ortho-Tantalates :  $ABO_4$

Afin de chercher des matériaux de conducteur protonique plus stables, Haugsrud et ses collaborateurs ont reporté des orthoniobates et orthotantalates de formule générale  $RE_{1-x}A_xMO_4$  ( $RE = La, Gd, Nd, Tb, Er$  ou  $Y$  ;  $M = Nb$  ou  $Ta$  ;  $A = Ca, Sr$  ou  $Ba$  ; et  $x = 0.01–0.05$ ) [167]. Ce type de matériau cristallise dans une structure monoclinique de type Fergusnoite à basse température et dans une structure tétragonale de type Scheelite à haute température. Leur conductivité ionique ne dépasse pas les  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  en conditions humides. Leur intérêt réside dans leur grande stabilité thermique et chimique [168–173].

– *Les composés de type Pyrochlore:  $A_2B_2O_7$*

Récemment, les composés de structure pyrochlore ont été envisagés comme conducteurs protoniques. Les conductivités protoniques des composés  $\text{Ln}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$  (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Er) atteignent des conductivités de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 800 °C [174]. Le Tableau 5 reporte les conductivités protoniques de plusieurs types de matériaux. La plupart des structures pyrochlores présente une conductivité ionique assez faible de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . On peut espérer une amélioration de leur conductivité en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène par l'introduction de dopants dans la structure. C'est pourquoi le travail de cette thèse s'articule autour de la compréhension des mécanismes de diffusion des protons dans la structure pyrochlore.

**Tableau 5- Comparaison des conductivités des différentes compositions intéressantes comme matériaux d'électrolyte**

Structure	Composition	Température	Conductivité (S/cm)	Référence
Pérovskite	$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	550°C	$1.12 \cdot 10^{-2}$	[175]
	$\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	550°C	$1.26 \cdot 10^{-2}$	[176]
	$\text{BaZr}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	550°C	$7.5 \cdot 10^{-3}$	[177]
Brownmillerite	$\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$	550°C	$3 \cdot 10^{-4}$	[166]
	$\text{Ba}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{In}_2\text{O}_{5+\delta}$	550°C	$1,58 \times 10^{-3}$	[178]
Fluorine	$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	550°C	$6,68 \times 10^{-5}$	[179]
Pyrochlore	$\text{Er}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_2\text{O}_{6.98}$	550°C	$2,07 \times 10^{-5}$	[180]
	$\text{La}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	600°C	$2,50 \times 10^{-4}$	[181]
	$\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	550°C	$6,31 \times 10^{-4}$	[182]
	$\text{Sm}_2\text{Ti}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$	550°C	$1,41 \times 10^{-4}$	[182]
	$\text{La}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$	550°C	$6,31 \times 10^{-5}$	[103]
	$\text{Y}_2\text{Ti}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	600°C	$4,00 \times 10^{-4}$	[174]

#### I-4. Références bibliographiques

- [1] R.-J. Chen, M. Huang, W.-Z. Huang, Y. Shen, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13277.
- [2] M. Tachibana, Y. Kohama, T. Shimoyama, A. Harada, T. Taniyama, M. Itoh, H. Kawaji, T. Atake, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 193107.
- [3] P.K. Moon, H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 28–30, Part 1 (1988) 470–474.
- [4] D.J.D. Corcoran, D.P. Tunstall, J.T.S. Irvine, *Solid State Ion.* 136 (2000) 297–303.
- [5] S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 82 (1995) 15–23.
- [6] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 53–107.
- [7] J.E. Greedan, *J. Alloys Compd.* 408 (2006) 444–455.
- [8] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2023–2028.
- [9] N.B. Amor, M. Bejar, E. Dhahri, M. Bekri, M. a. Valente, E. k. Hlil, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.* 59 (2012).
- [10] M. Subramanian, G. Aravamudan, G. Rao, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55–143.
- [11] J. Longo, P. Raccach, Goodenough, *J. Mater. Res. Bull.* 4 (1969) 191–&.
- [12] B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C. Heremans, E.M. Ku, P. Onnerud, E.M.E. Yeo, S.M. Haile, J.K. Stalick, J.D. Jorgensen, *Solid State Ion.* 129 (2000) 111–133.
- [13] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55–143.
- [14] B.C. Chakoumakos, R.C. Ewing, in: *Symp. N – Sci. Basis Nucl. Waste Manag. VIII*, 1984.
- [15] J. Pannetier, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 583–589.
- [16] A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 315–324.
- [17] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 98 (1955) 903–909.
- [18] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagenmuller, *J. Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 1305–1315.
- [19] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5949–5971.
- [20] S.X. Wang, B.D. Begg, L.M. Wang, R.C. Ewing, W.J. Weber, K.V.G. Kutty, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4470–4473.
- [21] B.C. Chakoumakos, R.C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proceeding* 44 (1985) 641–646.
- [22] A.W. Sleight, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1807–1808.
- [23] J.M. Longo, P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *J. Mater. Res. Bull.* 4 (1969) 191–202.
- [24] A.W. Sleight, *J. Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 775–780.
- [25] B.J. Kennedy, *J. Solid State Chem.* 123 (1996) 14–20.
- [26] R.A. Beyerlein, H.S. Horowitz, J.M. Longo, M.E. Leonowicz, J.D. Jorgensen, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.* 51 (1984) 253–265.
- [27] A.M. Abakumov, R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov, E.M. Kopnin, J.J. Capponi, M. Marezio, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *J. Solid State Chem.* 138 (1998) 220–225.
- [28] J.L. Fourquet, H. Duroy, P. Lacorre, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 575–584.
- [29] M. Ganne, M. Tournoux, *J. Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1313–1317.
- [30] A. Verbaere, M. Ganne, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 47–51.



- [31] J. Waring, R. Roth, H. Parker, W. Brower, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. -Phys. Chem. 80 (1976) 761–774.
- [32] M. Ehlert, J. Greedan, M. Subramanian, J. Solid State Chem. 75 (1988) 188–196.
- [33] O. Ait Sidi Ahmed, A. Tairi, A. Chagraoui, S. Khairoun, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, Ann. Chim. Sci. Matér. 25 (2000) 201–209.
- [34] P. Piffard, M. Dion, M. Tournoux, Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. 34 (1978) 366–368.
- [35] F. Beech, W.M. Jordan, C.R.A. Catlow, A. Santoro, B.C.H. Steele, J. Solid State Chem. 77 (1988) 322–335.
- [36] H. Scott, J. Solid State Chem. 43 (1982) 131–139.
- [37] D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, Z. Für Naturforschung B 22 (1967) 1219.
- [38] A.W. Sleight, F.C. Zumsteg, J.R. Barkley, J.E. Gulley, Mater. Res. Bull. 13 (1978) 1247–1250.
- [39] C. Michel, B. Raveau, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 451–458.
- [40] C. Michel, D. Groult, B. Raveau, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 201–210.
- [41] C. Michel, A. Guyomarch, A. Deschanvres, B. Raveau, Mater. Res. Bull. 13 (1978) 197–203.
- [42] J. Goodenough, H. Hong, J. Kafalas, Mater. Res. Bull. 11 (1976) 203–220.
- [43] J. Grins, M. Nygren, T. Wallin, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 53–61.
- [44] N. Binesh, V. Bhat, S.V. Bhat, Solid State Ion. 86-8 (1996) 665–668.
- [45] R. Specht, D. Brunner, G. Tomandl, Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 789–793.
- [46] M. Butler, R. Biefeld, Solid State Commun. 29 (1979) 5–7.
- [47] K.E. Sickafus, R.W. Grimes, J.A. Valdez, A. Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S.M. Corish, C.R. Stanek, B.P. Uberuaga, Nat. Mater. 6 (2007) 217–223.
- [48] H. Kido, S. Komarneni, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 422–424.
- [49] K. Holliday, S. Finkeldei, S. Neumeier, C. Walther, D. Bosbach, T. Stumpf, J. Nucl. Mater. 433 (2013) 479–485.
- [50] C. Jiménez, T. Caroff, L. Rapenne, S. Morlens, E. Santos, P. Odier, F. Weiss, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3204–3210.
- [51] J. Lian, L.M. Wang, S.X. Wang, J. Chen, L.A. Boatner, R.C. Ewing, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 145901.
- [52] M.N. Rahaman, in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [53] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, C.S. Knee, Solid State Ion. 181 (2010) 148–153.
- [54] T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E252–E261.
- [55] M.L. Hand, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 3211–3219.
- [56] H.C. Yi, J.J. Moore, J. Mater. Sci. 25 (1990) 1159–1168.
- [57] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Mater. Sci. Rep. 3 (1989) 277–365.
- [58] H.C. Yi, J.J. Moore, J. Mater. Sci. 25 (1990) 1159–1168.
- [59] Y. Tong, P. Xue, F. Jian, L. Lu, X. Wang, X. Yang, Mater. Sci. Eng. B 150 (2008) 194–198.
- [60] Y. Bai, L. Lu, J. Bao, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 21 (2011) 590–594.
- [61] N.A. Dhas, K.C. Patil, J. Mater. Chem. 3 (1993) 1289–1294.

- [62] D. Prusty, A. Pathak, A. Chintha, B. Mukherjee, A. Chowdhury, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 718–724.
- [63] L. Kong, I. Karatchevtseva, M.G. Blackford, N. Scales, G. Triani, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 2994–3000.
- [64] A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.V. Knotko, A.V. Steblevskii, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 661–667.
- [65] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Chem. Rev. 104 (2004) 3893–3946.
- [66] C. Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z.S. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, J. Mater. Sci. 47 (2012) 4392–4399.
- [67] J. Moon, M. Awano, K. Maeda, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2531–2536.
- [68] N. Hüsing, in: R. Riedel, I.-W. Chen (Eds.), Ceram. Sci. Technol., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 121–140.
- [69] K. Koteswara Rao, T. Banu, M. Vithal, G.Y.S.K. Swamy, K. Ravi Kumar, Mater. Lett. 54 (2002) 205–210.
- [70] GerMan/Messing, Sintering Technology, 1 edition, CRC Press, New York, 1996.
- [71] N.J. Shaw, (1989).
- [72] D. Gendron, Etude Numérique et Expérimentale Du Frittage à L'échelle Du Grain - Document, 2001.
- [73] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee, Solid State Ion. 181 (2010) 1258–1263.
- [74] T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, J Electrochem Soc 148 (2001) E252–E261.
- [75] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee, Dalton Trans. 40 (2011) 3946.
- [76] M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, H. U., J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, in: B. Ertug (Ed.), Sinter. Appl., InTech, 2013.
- [77] Fuel Cell Today (n.d.).
- [78] Assoc. Française Pour Hydrog. Piles À Combust. (n.d.).
- [79] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 345–352.
- [80] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B.G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, J. Power Sources 231 (2013) 264–278.
- [81] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, E. Traversa, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 158–166.
- [82] F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, J. Mougin, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 535–543.
- [83] S. Frangini, J. Power Sources 182 (2008) 462–468.
- [84] S. Rahman, Synthesis, Structure and Proton Conduction of Substituted BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> Perovskites, Doctoral thesis, Chalmers University of Technology, 2013.
- [85] D. Carter, J. Wing, Fuel Cell Today (2013) 1–44.
- [86] T.S. Bjørheim, V. Besikiotis, R. Haugsrud, Dalton Trans. 41 (2012) 13343.
- [87] P.J. Wilde, C.R.A. Catlow, Solid State Ion. 112 (1998) 173–183.
- [88] T.S. Bjørheim, V. Besikiotis, R. Haugsrud, Dalton Trans. 41 (2012) 13343.
- [89] F.A. Kröger, H.J. Vink, in: F.S. and D. Turnbull (Ed.), Solid State Phys., Academic Press, 1956, pp. 307–435.
- [90] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ion. 3–4 (1981) 359–363.
- [91] T. Norby, Solid State Ion. 125 (1999) 1–11.
- [92] K.D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333–359.
- [93] K.-D. Kreuer, Chem Mater 8 (1996) 610–641.

- [94] K.D. Kreuer, Solid State Ion. 97 (1997) 1–15.
- [95] P. Colomban, Fuel Cells 13 (2013) 6–18.
- [96] T. Omata, M. Takagi, S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) E590–E594.
- [97] H. Yugami, Y. Shibayama, S. Matsuo, M. Ishigame, S. Shin, Solid State Ion. 85 (1996) 319–322.
- [98] F. Shimojo, K. Hoshino, H. Okazaki, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 285.
- [99] N. Sata, K. Hiramoto, M. Ishigame, S. Hosoya, N. Niimura, S. Shin, Phys. Rev. B 54 (1996) 15795–15799.
- [100] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, A. Aguadero, L. Daza, Prog. Solid State Chem. 36 (2008) 134–150.
- [101] P. Colomban, A. Slodczyk, Eur. Phys. J. Spec. Top. 213 (2012) 171–193.
- [102] T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E252–E261.
- [103] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee, Solid State Ion. 181 (2010) 1258–1263.
- [104] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee, Dalton Trans. 40 (2011) 3946.
- [105] R.E. van Doorn, I.C. Fullarton, R.A. de Souza, J.A. Kilner, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Solid State Ion. 96 (1997) 1–7.
- [106] S. Sorieul, S. Miro, M. Taillades-Jacquín, J. Dailly, F. Mauvy, M.-H. Berger, P. Berger, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 266 (2008) 1430–1433.
- [107] C. Kjøseth, L.-Y. Wang, R. Haugsrud, T. Norby, Solid State Ion. 181 (2010) 1740–1745.
- [108] T. Norby, Y. Larring, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2 (1997) 593–599.
- [109] B. King, (n.d.).
- [110] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, Solid State Ion. 97 (1997) 17–26.
- [111] T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, J Electrochem Soc 148 (2001) E475–E482.
- [112] K.D. Kreuer, Solid State Ion. 125 (1999) 285–302.
- [113] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, Solid State Ion. 86–88, Part 1 (1996) 685–689.
- [114] T. Omata, K. Ikeda, R. Tokashiki, S. Otsuka-Yao-Matsuo, Solid State Ion. 167 (2004) 389–397.
- [115] H. Lux, Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 45 (1939) 303–309.
- [116] A. Brisse, PhD (Thèse de l’Université Joseph-Fourier, Grenoble).
- [117] A. Jarry, Thèse L’Université Nantes Nantes (2012).
- [118] S. Yamaguchi, T. Shishido, H. Yugami, S. Yamamoto, S. Hara, Solid State Ion. 162–163 (2003) 291–296.
- [119] T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara, Solid State Ion. 104 (1997) 79–88.
- [120] S.W. Tao, Q.Y. Wu, D.K. Peng, G.Y. Meng, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 153–157.
- [121] J. Selman, Y. Lin, Electrochimica Acta 38 (1993) 2063–2073.
- [122] G.C. Mather, F.M. Figueiredo, J.R. Jurado, J.R. Frade, Electrochimica Acta 49 (2004) 2601–2612.
- [123] J. Canales-Vázquez, S.W. Tao, J.T.S. Irvine, Solid State Ion. 159 (2003) 159–165.
- [124] J. Canales-Vázquez, S.W. Tao, J.T.S. Irvine, Solid State Ion. 159 (2003) 159–165.
- [125] J. Le, L.N. van Rij, J. Schoonman, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4345–4350.
- [126] N. Maffei, L. Pelletier, A. McFarlan, J. Power Sources 136 (2004) 24–29.

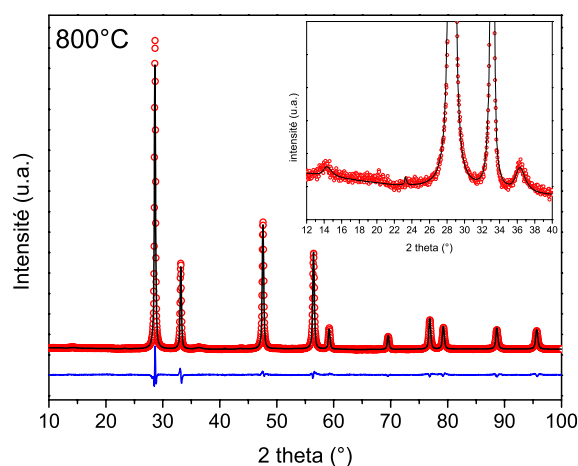
- [127] H. Taherparvar, J.A. Kilner, R.T. Baker, M. Sahibzada, *Solid State Ion.* 162–163 (2003) 297–303.
- [128] B. Zhu, X. Liu, T. Schober, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 378–383.
- [129] B. Zhu, I. Albinsson, B.-E. Mellander, G. Meng, *Solid State Ion.* 125 (1999) 439–446.
- [130] G.L. Wei, J. Melnik, J.L. Luo, A.R. Sanger, K.T. Chuang, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 183–193.
- [131] G. Fehring, S. Janes, M. Wildersohn, R. Clasen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 705–715.
- [132] H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ion.* 100 (1997) 283–288.
- [133] Y.J. Lee, C.O. Park, H.D. Baek, J.S. Hwang, *Solid State Ion.* 76 (1995) 1–4.
- [134] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ion.* 124 (1999) 281–288.
- [135] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ion.* 3–4 (1981) 359–363.
- [136] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 529–533.
- [137] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, *Solid State Ion.* 61 (1993) 65–69.
- [138] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 138 (2000) 91–98.
- [139] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, *Solid State Ion.* 61 (1993) 83–91.
- [140] K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359.
- [141] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, *Solid State Ion.* 61 (1993) 65–69.
- [142] K.H. Ryu, S.M. Haile, *Solid State Ion.* 125 (1999) 355–367.
- [143] K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359.
- [144] A. Kruth, G.C. Mather, J.R. Jurado, J.T.S. Irvine, *Solid State Ion.* 176 (2005) 703–712.
- [145] T. Schober, H.G. Bohn, *Solid State Ion.* 127 (2000) 351–360.
- [146] H. Iwahara, *Solid State Ion.* 86–88, Part 1 (1996) 9–15.
- [147] W.G. Coors, *J. Power Sources* 118 (2003) 150–156.
- [148] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 120 (1999) 51–60.
- [149] T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, *J. Power Sources* 71 (1998) 164–168.
- [150] D. Lybye, N. Bonanos, *Solid State Ion.* 125 (1999) 339–344.
- [151] Y. Larring, T. Norby, *Solid State Ion.* 70–71, Part 1 (1994) 305–310.
- [152] E. Ruiz-Trejo, J.A. Kilner, *Solid State Ion.* 97 (1997) 529–534.
- [153] K. Nomura, S. Tanase, *Solid State Ion.* 98 (1997) 229–236.
- [154] H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara, *J. Electroceramics* 2 (1998) 119–125.
- [155] K. Nomura, T. Takeuchi, S. Tanase, H. Kageyama, K. Tanimoto, Y. Miyazaki, *Solid State Ion.* 154–155 (2002) 647–652.
- [156] K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Solid State Ion.* 175 (2004) 553–555.
- [157] K.C. Liang, Y. Du, A.S. Nowick, *Solid State Ion.* 69 (1994) 117–120.
- [158] A.S. Nowick, Y. Du, *Solid State Ion.* 77 (1995) 137–146.
- [159] F. Krug, T. Schober, *Solid State Ion.* 92 (1996) 297–302.
- [160] T. Omata, T. Fuke, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Solid State Ion.* 177 (2006) 2447–2451.
- [161] T. Omata, T. Fuke, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Solid State Ion.* 177 (2006) 2447–2451.
- [162] A. Jarry, E. Quarez, O. Joubert, *Solid State Ion.* 256 (2014) 76–82.

- [163] A. Jarry, E. Quarez, K. Kravchyk, O. Joubert, *Solid State Ion.* 216 (2012) 11–14.
- [164] E. Quarez, S. Noirault, A.L.G.L. Salle, P. Stevens, O. Joubert, *J. Power Sources* 195 (2010) 4923–4927.
- [165] G.B. Zhang, D.M. Smyth, *Solid State Ion.* 82 (1995) 153–160.
- [166] T. Omata, T. Fuke, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Solid State Ion.* 177 (2006) 2447–2451.
- [167] R. Haugrud, T. Norby, *Nat. Mater.* 5 (2006) 193–196.
- [168] T. Norby, *Solid State Ion.* 125 (1999) 1–11.
- [169] S. Gallini, M. Hänsel, T. Norby, M.T. Colomer, J.R. Jurado, *Solid State Ion.* 162–163 (2003) 167–173.
- [170] T. Norby, N. Christiansen, *Solid State Ion.* 77 (1995) 240–243.
- [171] K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, *Solid State Ion.* 162–163 (2003) 175–180.
- [172] R. Haugrud, T. Norby, *Solid State Ion.* 177 (2006) 1129–1135.
- [173] K. Amezawa, H. Maekawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, *Solid State Ion.* 145 (2001) 233–240.
- [174] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 86–88, Part 1 (1996) 685–689.
- [175] K.D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359.
- [176] D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn, *Solid State Ion.* 62 (1993) 279–285.
- [177] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, E. Traversa, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 158–166.
- [178] S. Noirault, S. Celerier, O. Joubert, M.T. Caldes, Y. Piffard, *Solid State Ion.* 178 (2007) 1353–1359.
- [179] W. Sun, S. Fang, L. Yan, W. Liu, *Fuel Cells* 12 (2012) 457–463.
- [180] H. Fjeld, R. Haugrud, A.E. Gunnæs, T. Norby, *Solid State Ion.* 179 (2008) 1849–1853.
- [181] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 86–88, Part 1 (1996) 685–689.
- [182] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, C.S. Knee, *Solid State Ion.* 181 (2010) 148–153.

## Chapitre II

### Synthèses et caractérisations structurales

---



---

**Résumé :** Ce chapitre décrit les différentes méthodes de synthèse employées pour élaborer les céramiques oxydes de formulation  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$  et  $x=0 - 0.06$ ). Les résultats de caractérisations structurales et microstructurales seront discutés. Nous verrons que les poudres obtenues ont des propriétés spécifiques différentes (structure et taille des particules). La combinaison de plusieurs techniques d'analyse a permis de mettre en évidence un désordre cationique des structures à basse température. Nous aborderons également leur mise en forme par plusieurs méthodes de frittage (conventionnelles et SPS).



## Sommaire

<b>II-1. Synthèses et caractérisations des poudres de départ .....</b>	<b>49</b>
II-1.1. Poudre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ préparé par voie solide .....	49
II-1.2. Poudres $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ préparées par chimie douce .....	50
II-1.2.1. Poudre préparée par synthèse hydrothermale .....	50
II-1.2.2. Poudre préparée par combustion .....	52
II-1.2.3. Poudre préparée par coprécipitation .....	53
II-1.2.3.1. Influence du pH .....	54
II-1.2.3.2. Etude en température .....	54
II-1.2.3.3. Introduction de dopant .....	55
<b>II-2. Identification de la structure réelle à basse température .....</b>	<b>57</b>
II-2.1. Structure fluorine ou structure pyrochlore .....	57
II-2.2. Etudes complémentaires .....	59
II-2.2.1. Spectroscopie Raman .....	59
II-2.2.2. Microscopie électronique en transmission .....	61
II-2.2.3. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons .....	61
II-2.3. Résolution structurale .....	63
II-2.3.1. Calcul du facteur de structure .....	63
II-2.3.2. Affinements des diagrammes de diffraction des rayons X .....	64
<b>II-3. Méthodes de densification .....</b>	<b>66</b>
II-3.1. Densification par frittage conventionnel .....	67
II-3.1.1. Protocoles .....	67
II-3.1.1.1. Utilisation d'une presse uniaxiale (UP) .....	67
II-3.1.1.2. Utilisation d'une presse uniaxiale à chaud (HP) .....	67
II-3.1.1.3. Utilisation d'une presse isostatique sous vide (IP) .....	67
II-3.1.2. Caractérisations .....	67
II-3.1.2.1. Mesure de la densité relative des pastilles frittées .....	67
II-3.1.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales .....	68
II-3.2. Densification par frittage SPS .....	70
II-3.2.1. Protocoles .....	71
II-3.2.1.1. Taille du moule .....	71
II-3.2.1.2. Rampes en température et en pression .....	71
II-3.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales .....	74
<b>II-4. Résumé et conclusion .....</b>	<b>76</b>
<b>II-5. Références bibliographiques .....</b>	<b>78</b>





## II-1. Synthèses et caractérisations des poudres de départ

Nous avons vu dans le chapitre I qu'il existait de nombreuses méthodes de synthèse pour produire des matériaux pyrochlores. Ces procédés sont classés en deux catégories : les synthèses par voie solide et les synthèses par chimie douce. Parmi toutes ces méthodes, nous avons choisi d'une part de conserver la synthèse par voie solide de par sa simplicité de mise en œuvre mais également de tester trois autres voies de synthèses par chimie douce : synthèse hydrothermale, synthèse par combustion et synthèse par coprécipitation.

Les précurseurs utilisés sont listés dans le Tableau 1.

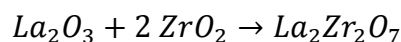
*Tableau 1- Liste des précurseurs utilisés.*

Précurseur	Précurseur	Pureté	Fournisseur
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%	Aldrich
	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	99.999%	Aldrich
Sr	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99+%	Aldrich
Ca	CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	≥99.5%	Labosi
Zr	ZrOCl <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O	≥99.5%	Sigma-Aldrich
agent complexant	NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O		Sigma-Aldrich
agent complexant	Glycine (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	≥99%	Sigma
agent complexant	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	Normapur	VWR Prolabo

### II-1.1. Poudre La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> préparé par voie solide

La synthèse par voie solide consiste en une réaction à l'état solide de poudres d'oxydes portées à des températures de calcination très élevées (1100°C-1500°C) pendant des durées relativement longues pour permettre l'interdiffusion des espèces à l'intérieur du solide.

Les précurseurs de synthèse sont préalablement calcinés à 1100°C pendant 24h pour obtenir les oxydes de métal afin de ne pas faire d'erreur sur la stoechiométrie introduite. Puis ces oxydes sont intimement broyés dans les proportions stoechiométriques désirées. La réaction mise en jeu est la suivante :



Des broyages intermédiaires sont nécessaires afin d'obtenir une poudre homogène. Afin d'augmenter la réactivité entre les grains, les poudres sont compactées par pressage uniaxiale avant le recuit thermique. Une haute température de recuit est requise (ici 1550°C, température maximale disponible au laboratoire).

La Figure 1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus respectivement après 30 heures et 100 heures de recuit à 1550°C. Après 100h de recuit, la phase parasite  $\text{La}(\text{OH})_3$  est toujours présente pour  $x=0$  et  $\text{SrZrO}_3$  dès l'introduction de strontium. Toutefois, la phase pyrochlore obtenue cristallise dans une maille cubique à faces centrées de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . On trouve, par affinement Rietveld un paramètre de maille de 10.8098(3)Å en accord avec la littérature [1].

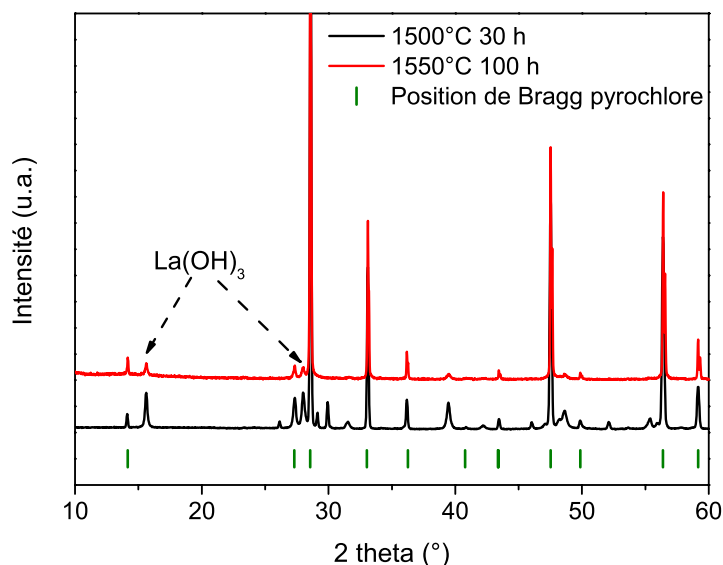


Figure 1 - Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  élaborée par voie solide.

## II-1.2. Poudres $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$ préparées par chimie douce

### II-1.2.1. Poudre préparée par synthèse hydrothermale

Les précurseurs sous forme de sels (nitrate et chlorure) ont été introduits dans une bombe hydrothermale de type Paar. Afin de varier le pH de la solution, une solution d'ammoniaque est ajoutée à la solution initiale selon les protocoles de synthèse des matériaux pyrochlores décrits dans la littérature [2,3].

Le cycle thermique schématisé sur la Figure 2 a été utilisé. Il n'a pas été possible de filtrer le contenu des bombes par filtration Büchner. Nous avons donc séparé la phase solide de la phase liquide par centrifugation puis séchage à 100°C dans une étuve.

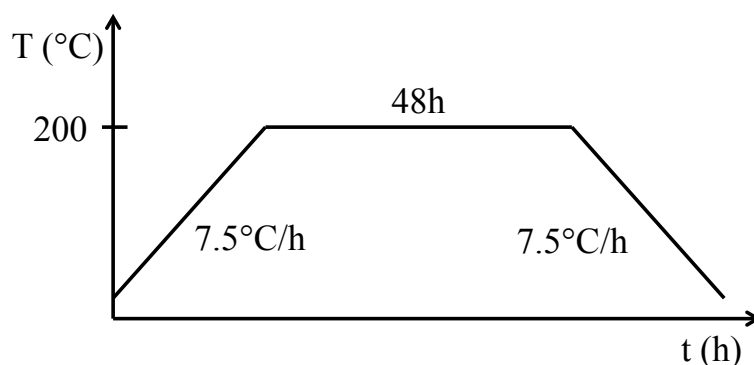


Figure 2- Cycle de traitement thermique pour les synthèses hydrothermales.

La Figure 3 montre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour un pH de 6.00. Des recuits sont nécessaires afin d'obtenir une poudre mieux cristallisée. A  $800^{\circ}\text{C}$ , le composé adopte une structure de type fluorine ( $a=5.3201(7)\text{\AA}$ , groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). A  $1500^{\circ}\text{C}$ , les affinements Rietveld permettent d'indexer la structure dans une maille pyrochlore avec cependant la présence d'impuretés non indentifiables ( $a=10.8040(5)\text{\AA}$ , groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ).

Le rendement global de ce type de réaction est relativement faible (environ 43%). Nous ne nous focaliserons pas sur cette voie de synthèse dans la suite de nos études.

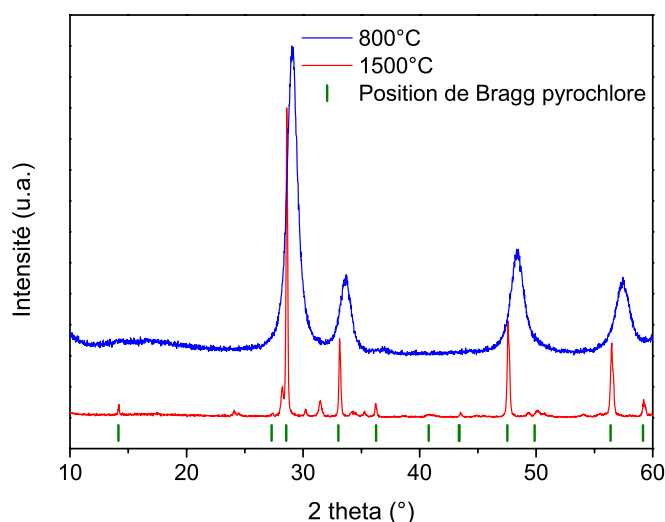
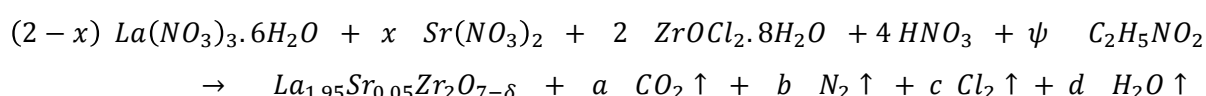


Figure 3- Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres synthétisées par voie hydrothermale après recuit à  $800^{\circ}\text{C}$  et  $1500^{\circ}\text{C}$  ( $\text{pH}=6.00$ ).

### II-1.2.2. Poudre préparée par combustion

Nous avons vu dans le chapitre I que cette synthèse exploite la chaleur de la réaction exothermique entre un fuel et des nitrates. Plusieurs fuels sont possibles : la glycine, l'urée ou l'acide citrique. Notre choix s'est porté sur la glycine car ce dernier permet d'obtenir un bon rendement de réaction [4]. Plusieurs modes de combustion sont possibles en fonction de la quantité de glycine. Le détail du calcul est détaillé dans l'annexe 1 [5]. Le protocole expérimental suivi est schématisé dans la Figure 4. La solution initiale des sels est évaporée jusqu'à l'obtention d'un gel. Après évaporation totale, une ignition a lieu conduisant à la formation de poudres ultrafines et aérées. La poudre obtenue juste après l'ignition est amorphe et peut contenir des résidus de nitrates et de carbone. Des recuits thermiques sont donc nécessaires. La réaction mise en jeu est la suivante:



Il est à noter que la reproductibilité des synthèses est difficile compte tenu de la présence d'eau de solvation dans les précurseurs de départ. Par conséquent, différents modes de propagation de la flamme (dépendant du ratio nitrate / fuel) sont observés. Lors des synthèses successives, nous observons des colorations différentes des poudres traduisant le plus souvent la présence de  $\text{ZrO}_2$  comme impuretés.

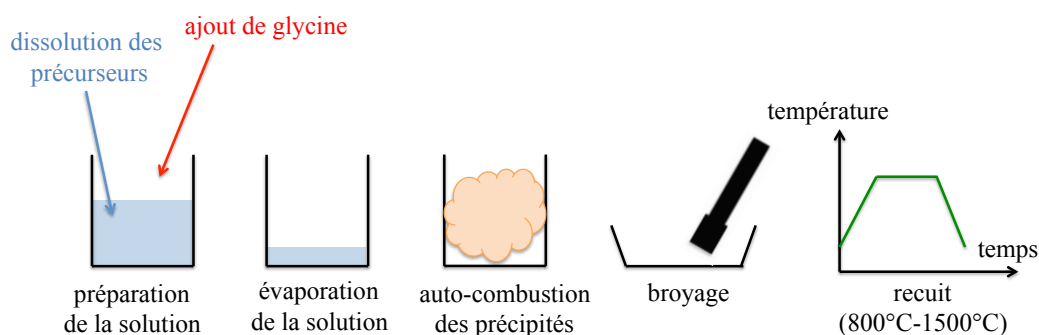
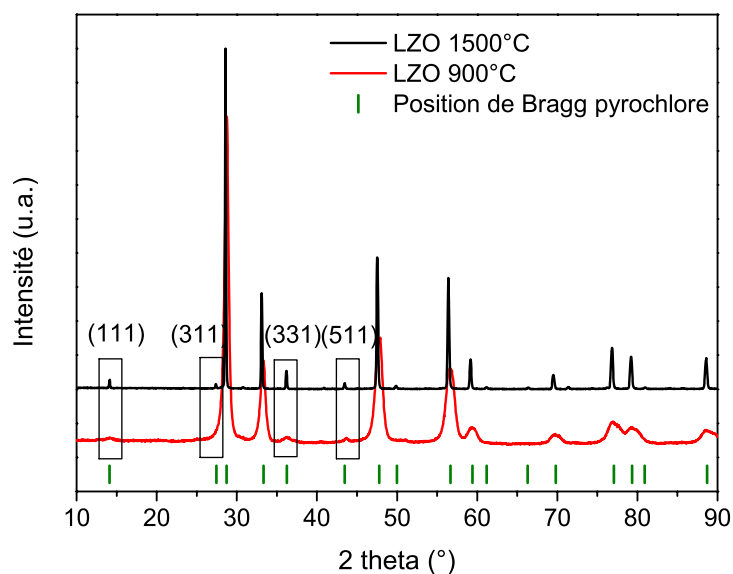


Figure 4- Protocole expérimental suivi pour la synthèse par combustion.

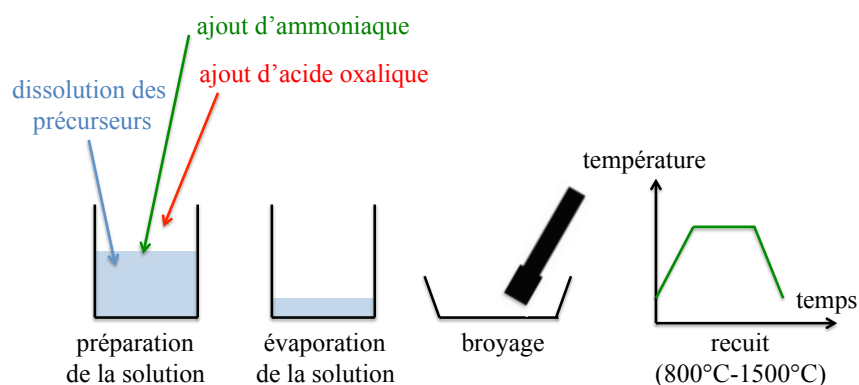
La Figure 5 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  élaborées par combustion à 900°C et 1500°C. A 800°C, la poudre obtenue est amorphe. Les diagrammes de diffraction des rayons X s'indexent pour les deux températures dans une maille pyrochlore de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Cependant nous observons que les pics de Bragg impairs ( $h,k,l=2n+1$ ) présentent des intensités beaucoup plus faibles à 900°C. Ces intensités augmentent avec la température de recuit.



**Figure 5- Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des composés  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en fonction de la température de recuit.**

### II-1.2.3. Poudre préparée par coprécipitation

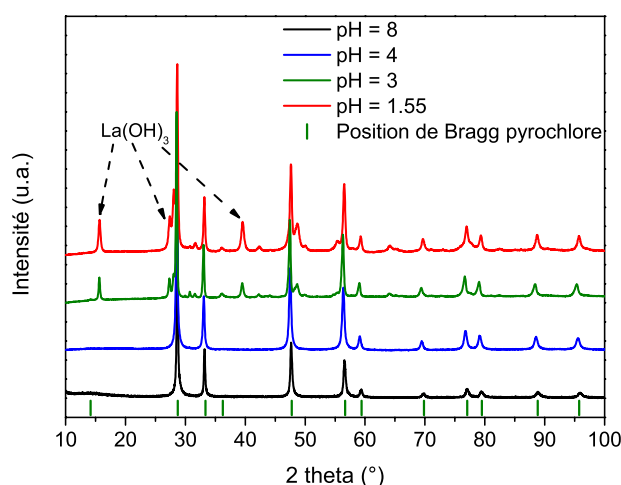
La synthèse par coprécipitation permet la précipitation de deux cations par ajout d'un agent complexant. Nous avons choisi d'utiliser l'acide oxalique en excès (4 moles d'acide oxalique pour 1 mole de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Le pH de la solution est ajusté par ajout d'une solution d'ammoniaque. Le protocole expérimental suivi est schématisé dans la Figure 6.



**Figure 6- Protocole expérimental suivi pour la synthèse par coprécipitation.**

### II-1.2.3.1. Influence du pH

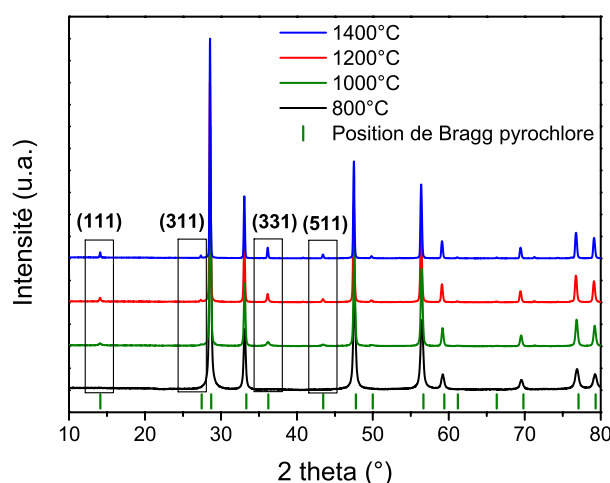
La Figure 7 montre l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction du pH de la solution initiale. Pour un  $\text{pH} < 4$ , on observe toujours la phase parasite  $\text{La}(\text{OH})_3$  en plus de la phase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de type fluorine après un recuit à  $800^\circ\text{C}$ . A partir de  $\text{pH}=4.0$ , les poudres obtenues sont pures et cristallisent dans une maille fluorine. Les tailles de cristallites calculées à partir de la loi de Williamson-Hall sont respectivement de 48 nm et 80 nm respectivement pour le pH de 4.0 et 8.0 (résultat des affinements Rietveld). Par la suite, nous avons choisi de fixer le pH à 4.0 afin d'obtenir des tailles de cristallites les plus petites possibles.



**Figure 7- Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  élaborées par coprécipitation en fonction du pH à  $800^\circ\text{C}$ .**

### II-1.2.3.2. Etude en température

A  $800^\circ\text{C}$ , le solide possède une structure fluorine déficitaire en oxygène. A partir de  $900^\circ\text{C}$ , le même phénomène que celui observé lors de la synthèse par combustion a lieu : les solides synthétisés s'indexent dans une maille cubique correspondant à une structure pyrochlore. Les pics de Bragg impairs évoluent au cours de recuits. Cependant, nous verrons par la suite (section II-2.1.) que les affinements Rietveld réalisés en utilisant la présence simultanée des deux structures fluorine et pyrochlore ne sont pas satisfaisants.

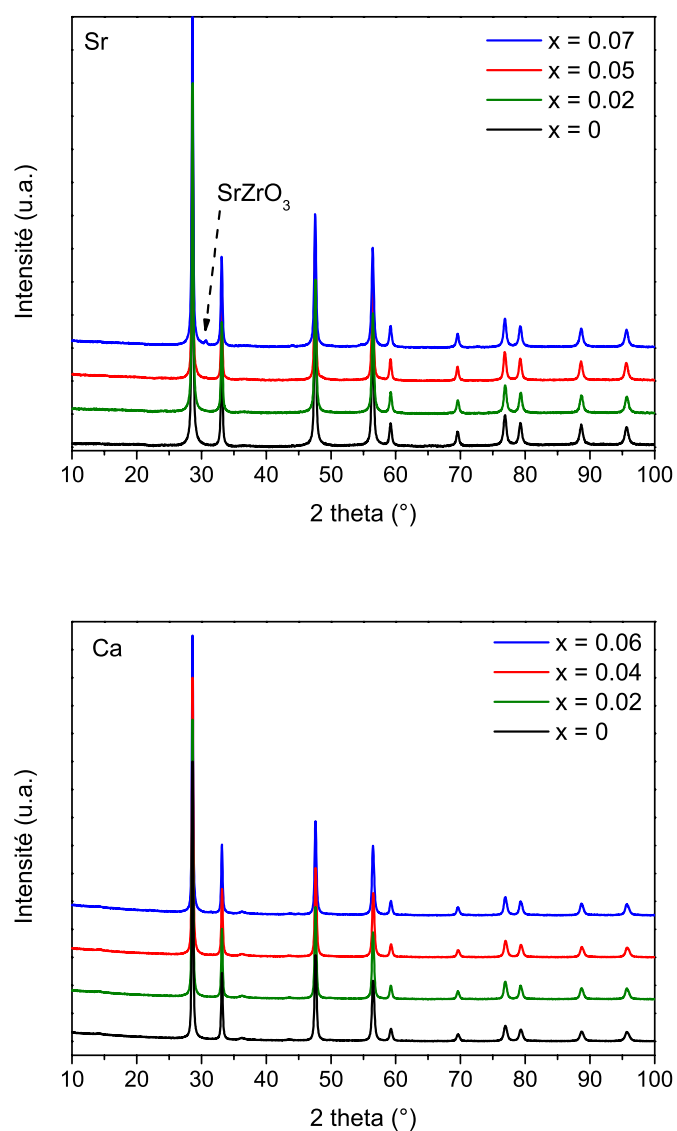


**Figure 8 – Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des composés  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en fonction de la température de recuit.**

#### II-1.2.3.3. Introduction de dopant

La voie de synthèse par coprécipitation permet de produire des quantités importantes de matière tout en étant reproductible. Deux séries de synthèse ont été réalisées afin d'introduire des lacunes d'oxygène dans la structure afin d'améliorer les propriétés de conduction protonique. La Figure 9 montre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus lors de la substitution du  $\text{La}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$ . Il est possible d'introduire au maximum 2.5% de strontium. Au delà, la phase pérovskite  $\text{SrZrO}_3$  est observée sur les diagrammes de diffraction des rayons X. De plus, des essais de substitution avec le calcium ont permis de mettre en évidence que le réseau accepte plus de calcium (3% soit  $x = 0.06$ ). Ceci est en accord avec les considérations géométriques liées à la taille du cation inséré. En effet, les rayons ioniques selon Shannon [6] sont respectivement de 1.12 Å, 1.16 Å et 1.26 Å pour les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  en coordinence VIII. Nous voyons sur la Figure 10 que la loi de végard est vérifiée à 1500°C pour les deux substitutions [7–10].





**Figure 9 – Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des composés  $La_{2-x}M_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $M= Sr$  ou  $Ca$ ) en fonction de la quantité  $x$  de dopant introduite.**

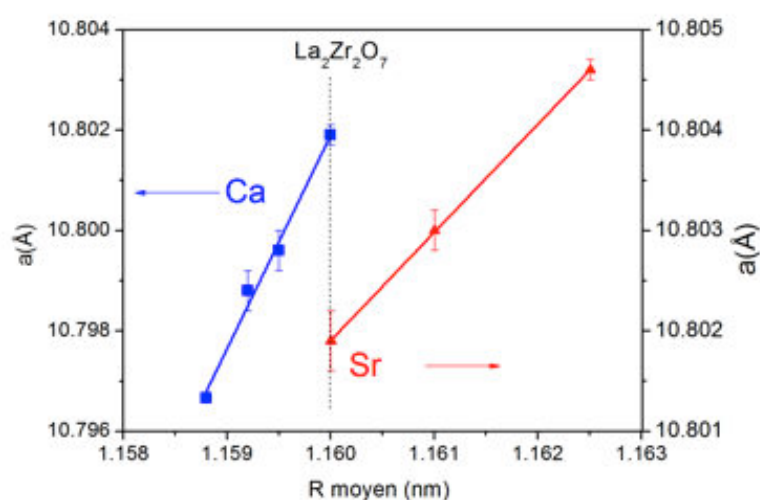


Figure 10- Loi de Vegard appliquée aux matériaux  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M=\text{Sr}$  et  $\text{Ca}$  et  $x=0-0.06$ ) à  $1500^\circ\text{C}$ .

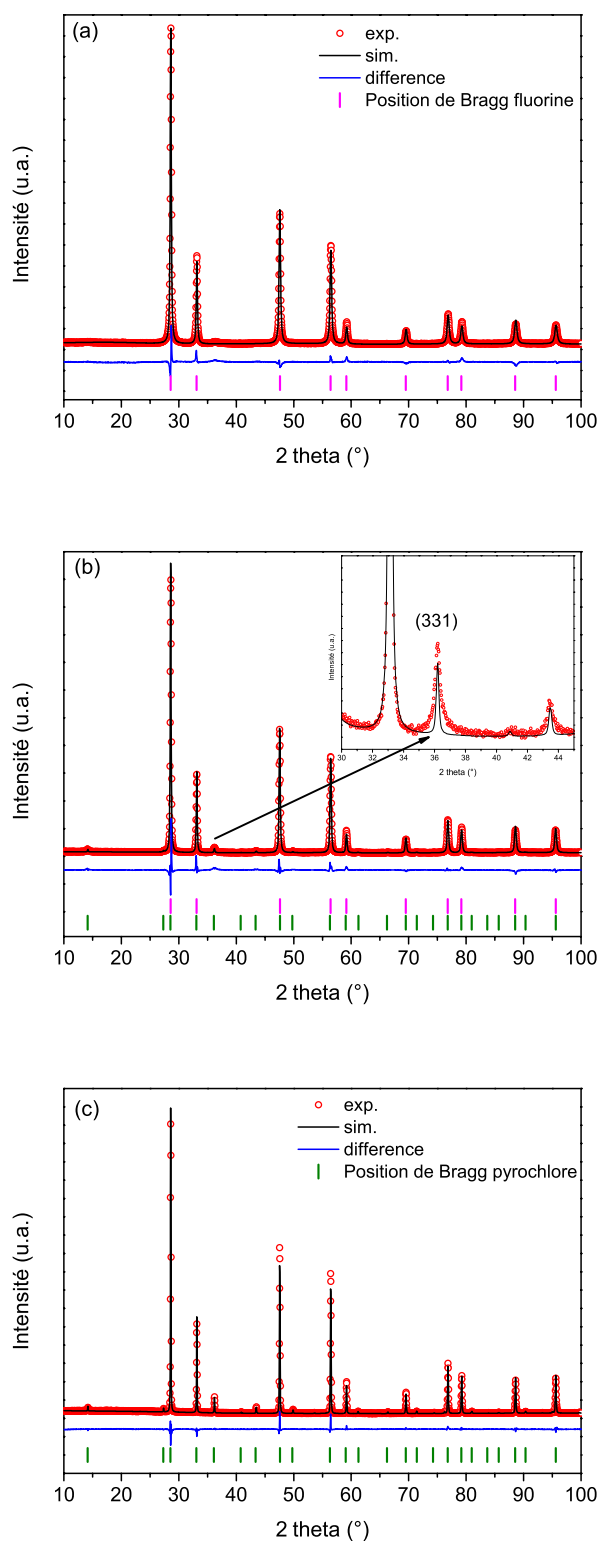
## II-2. Identification de la structure réelle à basse température

### II-2.1. Structure fluorine ou structure pyrochlore

Nous avons évoqué lors de la première partie de ce chapitre que les phases à basse température étaient bien indexées dans une structure pyrochlore. Néanmoins les pics de Bragg impairs ( $h,k,l=2n+1$ ) sont quasiment inexistantes.

La littérature reste vague à ce sujet. En effet, plusieurs auteurs indexent la structure  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à basse température dans une maille fluorine déficitaire en oxygène en comparant les positions de Bragg avec les fichiers JCPDS de la structure fluorine déficitaire (PDF#80-0471) ou de la structure pyrochlore (PDF#71-2363) mais ne montrent jamais les résultats d'affinement Rietveld [8–11].

Nous avons néanmoins tenté, dans un premier temps, de simuler les diagrammes de diffraction des rayons X en utilisant un mélange des deux structures fluorine déficitaire en oxygène et pyrochlore. Les affinements Rietveld ne sont pas satisfaisants, comme en témoigne la Figure 11. En effet, les pics de Bragg d'indice de Miller impair restent mal très mal définis.



**Figure 11- Affinements Rietveld des composés  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7\delta}$  (a) 800°C - structure fluorine déficiente en oxygène, b) 1000°C - mélange des structures fluorine et pyrochlore [inset zoom du pic (331)] et (c) 1500°C - structure pyrochlore.**

## II-2.2. Etudes complémentaires

La structure fluorine ( $Fm\bar{3}m$ ) est de plus basse dimensionnalité que la structure pyrochlore ( $Fd\bar{3}m$ ). Par conséquent, il paraît illogique que cette structure apparaisse à basse température. Par ailleurs, les affinements Rietveld réalisés sont insatisfaisants (voir Figure 11). C'est pourquoi, nous avons entrepris de vérifier si le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  est bien identifié à 800°C par spectroscopie Raman, par des analyses de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) couplée à de la microscopie électronique en transmission (MET).

### II-2.2.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive mettant en évidence les vibrations et la structure moléculaire. Les mesures ont été réalisées sur un microspectromètre Raman Invia reflex de Renishaw, disponible au Laboratoire des Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA) du CEA Saclay. Pour nos expériences, une source d'excitation laser avec une longueur d'onde de 532 nm a été utilisée. La spectroscopie Raman est très sensible aux modes de vibration métal-oxygène. Cette technique s'avère un excellent outil pour déterminer le groupe d'espace associé aux modes de vibrations [12]. Les spectres Raman correspondants aux poudres  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (préalablement compactées) de 800°C à 1500°C sont présentés sur la Figure 12. La théorie des groupes prévoit six modes actifs en Raman pour les oxydes pyrochlores (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) ( $A_{1g} \oplus E_g \oplus 4 F_{2g}$ ) et un seul mode ( $F_{2g}$ ) pour le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (structure fluorine).

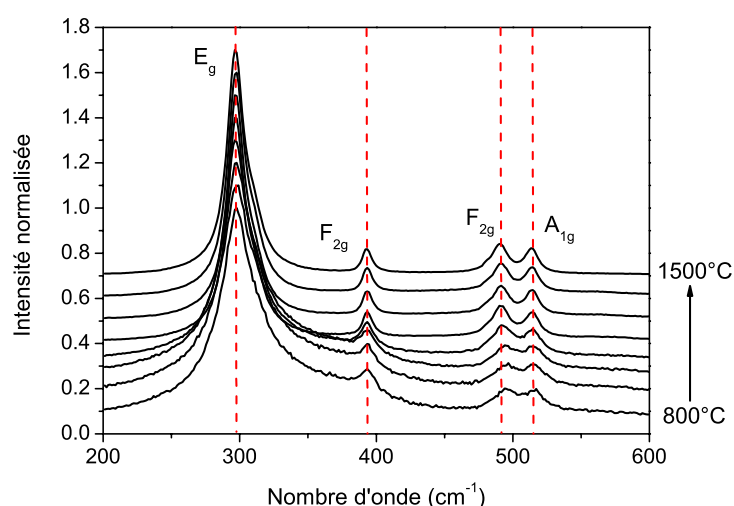


Figure 12 - Spectres Raman des poudres de 800°C à 1500°C.

La signature du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  est visible dès 800°C. Seules quatre bandes d'absorption sont observées sur les spectres Raman en accord avec des études réalisées sur les oxydes pyrochlores (Tableau 2) [9,13]. La bande d'absorption à 299  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode  $E_g$  correspondant à des déformations de l'octaèdre Zr-O<sub>6</sub>. Les bandes situées à 395  $\text{cm}^{-1}$  et 492  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes  $F_{2g}$ . A 395  $\text{cm}^{-1}$  on observe les élongations des liaisons Zr-O accompagné des élongations de la liaison La-O ainsi qu'une déformation O-Zr-O. La dernière bande à 516  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) est également attribuée à des élongations du groupement O-Zr-O [12].

**Tableau 2 – Modes observés en spectroscopie Raman pour le composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [14].**

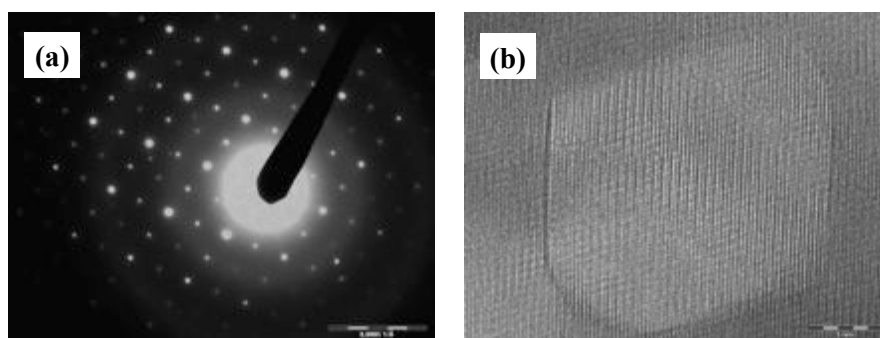
Bandes	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration
$E_g$	299	Déformation Zr-O <sub>6</sub>
$F_{2g}$	395	Elongation Zr-O Elongation La-O Déformation O-Zr-O
$F_{2g}$	492	Déformation O-Zr-O Elongation asymétrique Zr-O
$A_{1g}$	516	Déformation O-Zr-O

Nous observons que la position de la bande d'absorption située à 492  $\text{cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$ ) se déplace en fonction de température de recuit de la céramique  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . De plus, la forme de la bande  $E_g$  (299  $\text{cm}^{-1}$ ) est plus large et dissymétrique pour les poudres préparées à basse température ( $T < 1100^\circ\text{C}$ ). Cet élargissement peut être attribué à la taille des grains. En effet, Spanier *et al.* ont observé que les bandes d'absorption en spectroscopie Raman s'élargissent et deviennent asymétriques lorsque la taille des particules diminue (études de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$ ). Cet élargissement s'explique par une distribution des tailles des grains et la présence de lacunes d'oxygène dans la structure [15]. Dans le cadre de nos études, la taille de grains nanométriques n'explique pas un tel élargissement à basse température : les tailles des cristallites calculées à partir de la loi de Williamson-Hall indiquent des tailles en dessous de 100 nm même à 1500°C. Par ailleurs, Mandal *et al.* ont étudié par spectroscopie Raman des particules micrométriques de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  et ont conclu que l'élargissement des pics peut aussi être induit par un désordre cationique et anionique [14]. L'environnement chimique d'un atome influe sur les distances interatomiques et par conséquent sur la constante de force de la liaison chimique. Une variation légère de la constante de force peut provoquer un élargissement des bandes [16].

L'étude par spectroscopie Raman laisse penser que la structure à basse température n'est pas une structure fluorine mais une structure pyrochlore désordonnée.

### II-2.2.2. Microscopie électronique en transmission

Les expériences de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées en collaboration avec Léo Mazerolles à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (Thiais) sur un appareil TOPCON 002B. La Figure 13 montre un cliché de diffraction obtenu par MET et une observation MET à haute résolution pour le composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  préparée par coprécipitation à 800°C. Compte tenu des conditions de double diffraction, il n'est pas possible d'indexer correctement le cliché de diffraction dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  ou  $Fd\bar{3}m$ . Aucun mécanisme de cœur-coquille n'a pu être mis en évidence sur les images MET obtenues en haute résolution.



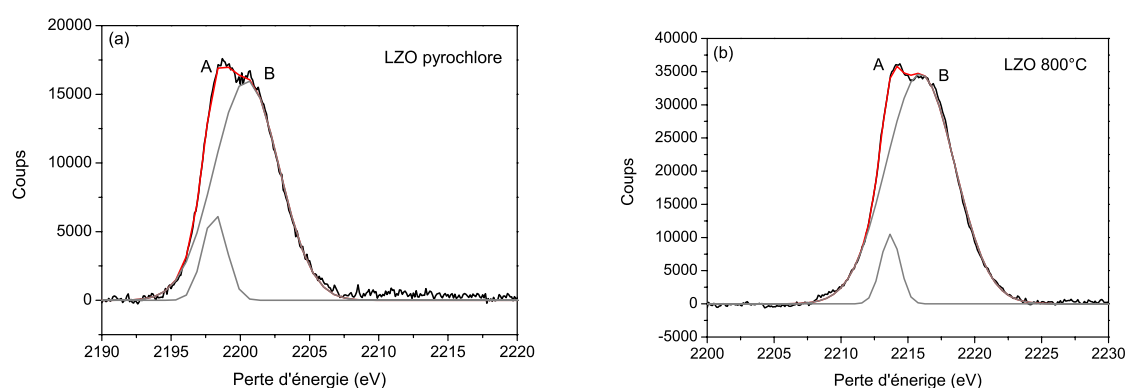
**Figure 13-** (a) Cliché de diffraction électronique obtenu par MET et (b) observation MET à haute résolution du composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à 800°C.

### II-2.2.3. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

Les expériences de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont également été effectuées à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (Thiais) en collaboration avec Léo Mazerolles sur un appareil un spectromètre GATAN GIF2001 installé sur un microscope FEI TecnaiF20. Ces expériences ont été réalisées au seuil  $L_3$  du zirconium.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons est basée sur l'analyse des électrons ayant interagi de manière inélastique avec les atomes du matériau. Lors de l'interaction avec le matériau, les électrons perdent une partie de leur énergie : c'est cette perte d'énergie qui est mesurée. Elle couvre une gamme énergétique de l'ordre de 2 keV. Les différentes gammes d'énergies sondées en EELS donnent des informations très diverses. La zone des faibles pertes d'énergie (0-40 keV) correspond aux excitations de la bande de valence vers la bande de conduction. A plus haute énergie se trouvent les pertes de cœur, elles correspondent aux excitations d'électrons de cœur vers la bande de conduction. Les informations que l'on déduit de leurs analyses sont là aussi très variées : on peut caractériser l'anisotropie de liaisons chimiques [17], la symétrie de site via l'éclatement des niveaux  $d$  des métaux de transition [18,19], le degré d'oxydation de l'atome excité [20] ou la composition chimique de l'échantillon [21].

Nous voulons vérifier dans nos études la symétrie du matériau  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à basse température. Pour ce faire, nous allons comparer la signature en EELS d'un matériau de composition identique et de structure pyrochlore avec la réponse de perte d'énergies des électrons pour notre matériau synthétisé par coprécipitation puis recuit à  $800^\circ\text{C}$ . La Figure 14 présente les deux spectres EELS obtenus au seuil L du zirconium pour les deux composés cités ci-dessus. La transition correspondante s'effectue depuis la couche  $2p_{3/2}$  vers un état  $4d$  inoccupé. Des études précédentes sur les solides  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  [18,19] ont montré que la forme de la raie est extrêmement sensible aux changements dans l'environnement de coordination de l'atome de zirconium. En coordination octaédrique il existe deux bandes autour de 2200 eV correspondant aux transitions de l'électron  $2p_{3/2}$  dans un état de  $t_{2g}$  et un état de  $e_g$ . Blanchard *et al.* ont reporté un changement structural dans les composés  $\text{Nd}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  par substitution du néodyme par de l'yttrium (pyrochlore  $\rightarrow$  fluorine déficitaire), impliquant un changement du rapport d'intensité des bandes (notées A et B) en fonction de la valeur de x [22]. Dans notre étude, les rapports d'intensité restent identiques : l'environnement de l'atome de zirconium reste octaédrique à basse température ( $800^\circ\text{C}$ ) : on a donc conservation du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , laissant penser à un désordre local de la structure.



**Figure 14 - Spectres EELS des composés  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (a) pour un échantillon de référence de structure pyrochlore et (b) pour notre échantillon synthétisé par coprécipitation à  $800^\circ\text{C}$  de structure apparente fluorine.**

### II-2.3. Résolution structurale

#### II-2.3.1. Calcul du facteur de structure

Comme mentionné précédemment, les affinements Rietveld des poudres recuites à basse température sont insatisfaisants : les pics de Bragg d'indice de Miller impair sont mal affinés (Figure 11). Les études par spectroscopie Raman et par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ont montré que le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  est bien présent dès 800°C. Par conséquent, la structure basse température ne correspond pas à une structure fluorine déficitaire en oxygène mais plutôt à une structure pyrochlore désordonnée. Dans cet optique, nous avons entrepris de calculer le facteur de structure des pics de Bragg impairs en appliquant un désordre anionique. C'est à dire que nous envisageons la possibilité que les oxygènes occupent les sites  $48f$  ( $u, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ),  $8b$  ( $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ ) mais aussi le site  $8a$  ( $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$ ). De manière générale, le facteur de structure s'écrit de la façon suivante :

$$F_{(hkl)} = \sum_j C_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Équation 1-}$$

avec  $C_j$  est le nombre d'atomes de type  $j$ ,  $f_j$  le facteur de diffusion de l'atome  $j$ . Regardons de plus près le premier pic de Bragg à savoir la raie 111. Si on considère que les atomes sont dans les sites  $16d$  (La),  $16c$  (Zr) et  $8a$ ,  $8b$  et  $48f$  (les atomes d'oxygène), le facteur de structure associé à ce pic s'écrit :

$$F(111) = 8 \times (C_{La,16d} f_{La(111)} - C_{Zr,16c} f_{Zr(111)}) + 2\sqrt{2} f_{O(111)} (C_{O,8b} - C_{O,8a}) \\ - 24 f_{O(111)} C_{O,48f} [\cos(2\pi u) + \sin(2\pi u)]$$

Dans une structure pyrochlore parfaitement ordonnée, les atomes de lanthane sont en position de Wickoff  $16d$  tandis que les atomes de zirconium occupent les sites  $16c$ . Pour annuler l'intensité des pics de Bragg d'indice de Miller (hkl) impair, nous voyons qu'il est non seulement nécessaire d'introduire dans la structure un désordre anionique (occupation partielle du site  $8a$ ) mais également un désordre cationique (mélange des atomes La et Zr dans les sites  $16c$  et  $16d$ ). Selon des études réalisées par Mandal [14] puis Blanchard [19], Il semblerait que les oxygènes occupant le site  $8a$  proviennent plus vraisemblablement du site  $8b$  que du site  $48f$ . La position de l'atome d'oxygène situé dans le site  $48f$  influe également sur l'intensité des pics de Bragg impairs. Si  $u=0.375$  (position de l'atome d'oxygène dans la structure fluorine, le dernier terme en  $C_{O,48f}$  s'annule ( $1 + \tan(2\pi u) = 0$ ).



### II-2.3.2. Affinements des diagrammes de diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de composition  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en température ont été simulé à l'aide du programme XND [23]. Plusieurs paramètres ont été affinés : le facteur d'échelle, le paramètre de maille  $a$  (maille cubique), les fonctions de profil (attribuées respectivement aux pics de Bragg pairs et impairs), les taux d'occupation du lanthane et du zirconium (désordre cationique en position  $16d$  et  $16c$ ) ainsi que de l'oxygène ( $8a$  et  $8b$ ). Les facteurs d'agitation thermique ont également été affinés. Les affinements Rietveld donnent des facteurs de reliabilité satisfaisants :  $R_{\text{Bragg}} < 5\%$  et  $R_{\text{wp}} < 10\%$  (voir Figure 15). La Figure 16 montre l'évolution du paramètre de maille ( $a$ ), du taux d'occupation du lanthane dans le site  $16d$  (relatif au désordre cationique) et de la coordonnée réduite de l'oxygène en position  $48f$  ( $u$ ). La valeur du paramètre de maille est corrélée au taux d'occupation de lanthane dans le site  $16d$  et à la position de l'atome d'oxygène. La position réduite de l'oxygène dans le site  $48f$  est éloignée de la valeur  $u=0.375$ .

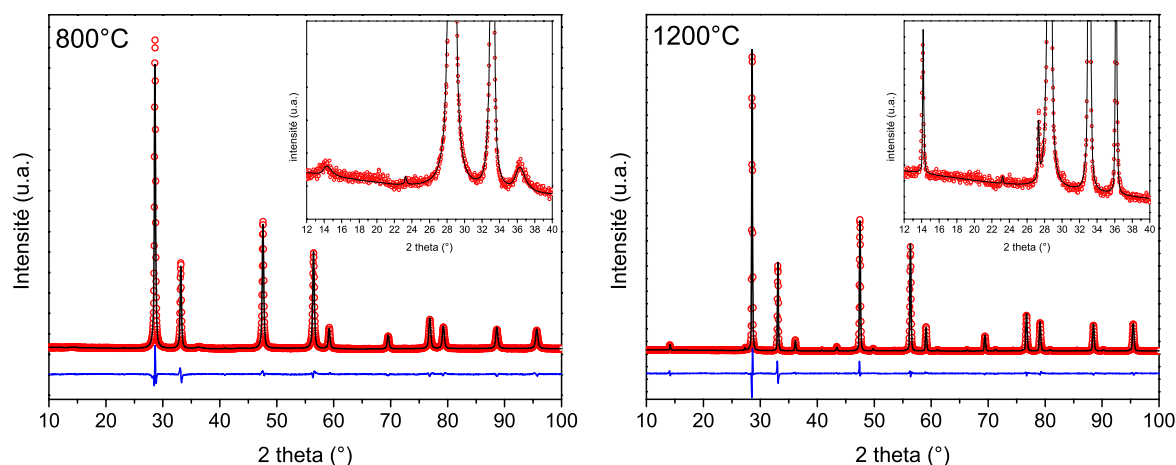
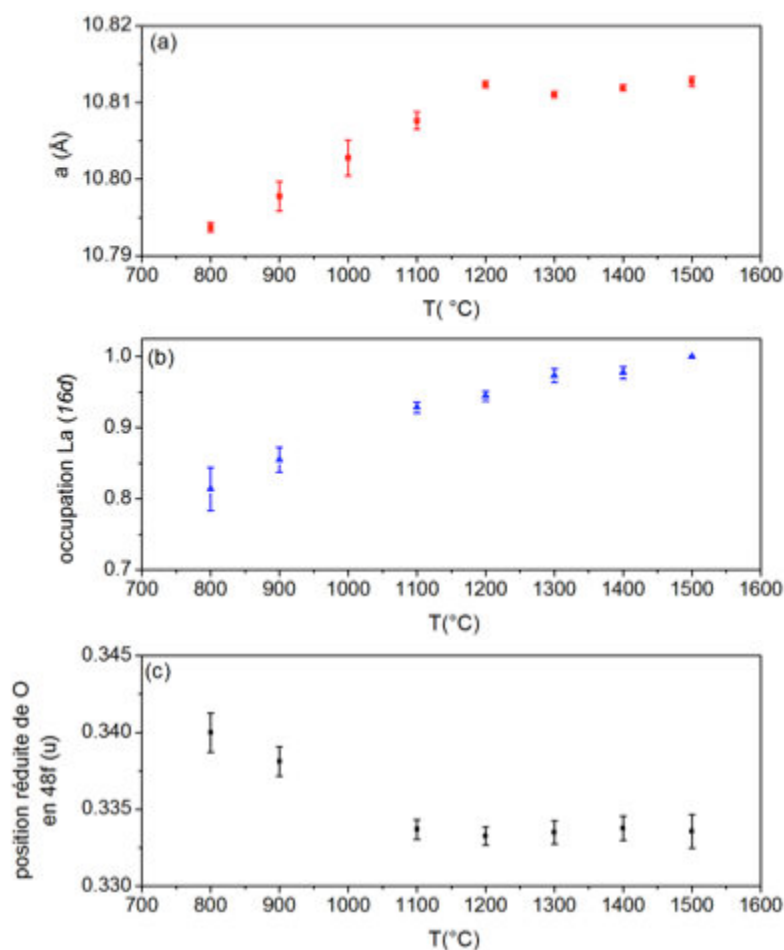
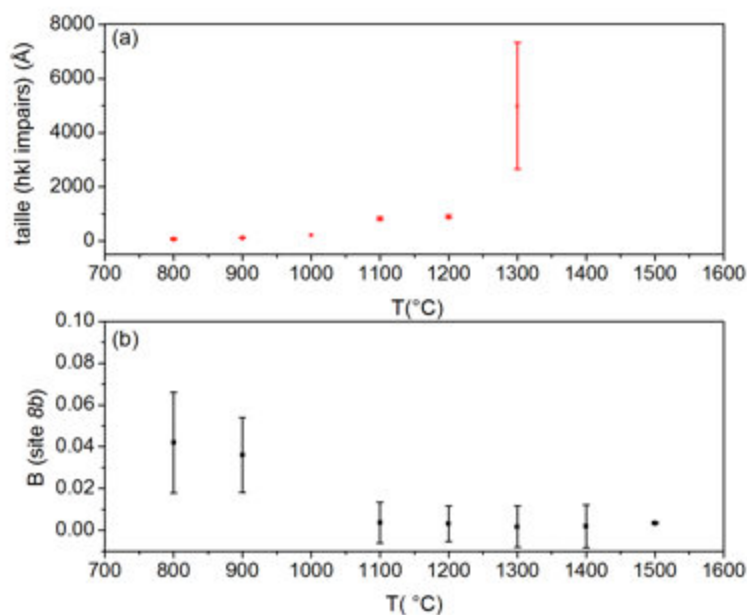


Figure 15- Affinements Rietveld des composés  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à 800°C et 1500°C.



**Figure 16- Evolution (a) des paramètres de maille (b) du taux d'occupation du lanthane en position 16d (donnant des informations sur le désordre cationique) et (c) de la position réduite de l'oxygène en site 48f en fonction de la température de recuit du composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .**

Le diagramme de Williamson et Hall est une droite dont la pente traduit le taux moyen apparent de microdistorsions de réseau et l'ordonnée à l'origine la dimension moyenne apparente des domaines cohérents de diffraction dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) considérés. La Figure 17 présente quant à elle l'évolution de la taille de ces domaines de cohérence correspondant aux raies d'indice de Miller (hkl) impair corrélée aux valeurs du facteur d'agitation thermique de l'oxygène en position 8b. A basse température (800 °C) on observe des domaines de taille relativement faible tandis que l'agitation thermique de l'oxygène en position 8b est relativement importante. Ceci traduit le fait que la position de l'atome d'oxygène n'est pas réellement dans la position particulière  $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$  mais est certainement divisée en deux positions très proches traduisant la perte apparente d'un plan de symétrie. Nous sommes actuellement en attente des diagrammes de diffraction des neutrons pour confirmer ces structures désordonnées.



**Figure 17- Evolution de la taille des domaines de cohérence et du facteur d'agitation thermique de l'oxygène en position 8b en fonction de la température de recuit du composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .**

### II-3. Méthodes de densification

Afin de mesurer les propriétés électriques de ces matériaux, il est nécessaire de les mettre en forme par des méthodes de densification. Nous avons choisi de comparer plusieurs voies de densification. Ces dernières se classent en deux catégories : densification par frittage conventionnel et densification par SPS (Spark Plasma Sintering).

L'obtention de matériaux denses par frittage des poudres est une étape importante qui détermine les propriétés finales du matériau. En effet, la densification met en jeu des mécanismes permettant le rapprochement des grains tout en diminuant la porosité du matériau. Par ailleurs, on peut également observer un phénomène de consolidation, qui entre en compétition avec le phénomène de densification, lorsque la porosité du matériau persiste malgré les traitements thermiques : aucun rapprochement des grains ne se produit. Dans ce cas, on observe une croissance granulaire au détriment de la densification du matériau. Ceci aura des conséquences sur les propriétés microstructurales des matériaux frittés.

### II-3.1. Densification par frittage conventionnel

#### II-3.1.1. Protocoles

##### II-3.1.1.1. Utilisation d'une presse uniaxiale (UP)

La méthode la plus souvent utilisée consiste à mettre en forme la poudre par un pressage uniaxial à froid sous forme d'un cylindre (diamètre utilisé  $\Phi = 10$  mm). La pression utilisée est de 250MPa pendant 5 minutes. Cependant, la pastille obtenue à ce stade n'est pas encore densifiée (on parle alors de corps cru). Ce type de frittage nécessite des traitements thermiques à haute température. Dans nos études, la densification a été réalisée sous air dans un four à moufle pour des températures comprises entre 900°C et 1500°C pendant 4 heures. La vitesse de chauffage et de refroidissement était de 200°C/minute.

##### II-3.1.1.2. Utilisation d'une presse uniaxiale à chaud (HP)

Cette technique vise à l'utilisation simultanée d'une pression uniaxiale sous température externe afin d'améliorer la densification. Ces frittages ont été réalisés en collaboration avec Dominique Gosset du SMRA au CEA-Saclay. La température maximale du frittage à chaud est limitée à 700°C de par l'utilisation d'un moule en carbure de tungstène sous atmosphère d'argon. Une pression de 250MPa est appliquée pendant le processus de frittage. La vitesse de chauffage était de 15°C/minute, suivi d'un palier de 10 minutes à 700°C.

##### II-3.1.1.3. Utilisation d'une presse isostatique sous vide (IP)

Le pressage isostatique sous vide a été réalisé en collaboration avec Aurélie Rolle de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Lille) sur une presse NOVA SWISS. Le même procédé que précédemment est employé. Cependant avant l'étape de recuit thermique, la pastille est placée dans une enceinte de compression. Une pression de 200 MPa est maintenue pendant 15 minutes.

#### II-3.1.2. Caractérisations

##### II-3.1.2.1. Mesure de la densité relative des pastilles frittées

La mesure de la densité relative s'effectue par la méthode dite « géométrique ». La masse volumique  $\rho_{\text{géo}}$  du matériau est déterminée à partir des mesures de la masse ( $m$ ) et du volume de la pastille. On considère que la pastille a la forme d'un cylindre de diamètre  $\Phi$  et d'épaisseur  $e$ . Plusieurs mesures de  $\Phi$  et  $e$  sont réalisées afin d'établir une moyenne. La densité relative  $\rho_{\text{géo}}$  s'écrit alors :

$$\rho_{\text{géo}} = \frac{m}{e\pi\left(\frac{\Phi^2}{4}\right)} \quad \text{Équation 2-}$$

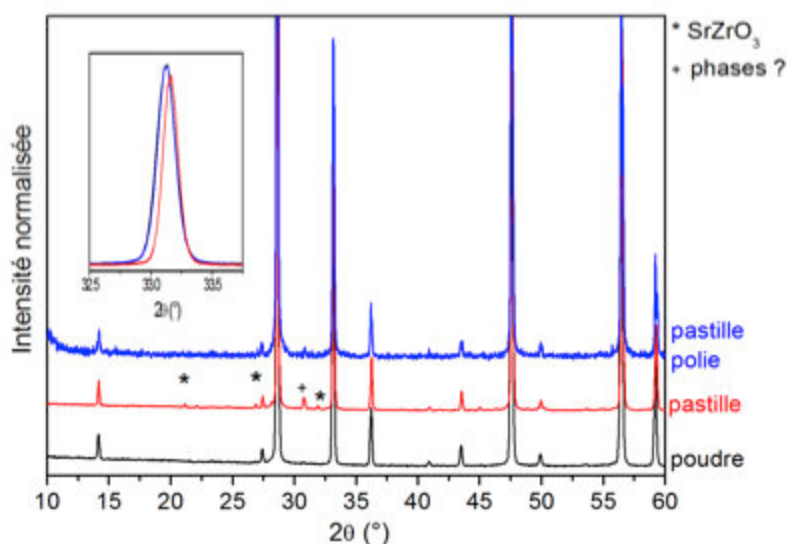
Le taux de densification  $\tau$  ou compacité est le rapport entre cette densité relative  $\rho_{géo}$  et la densité structurale (ici  $6.02 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Le Tableau 5 liste les compacités des matériaux frittés. Ces valeurs sont celles obtenues après un polissage de la surface des pastilles. Nous voyons que les pastilles obtenues ne sont pas totalement densifiées. Les compacités obtenues ne sont pas suffisantes pour permettre des caractérisations ultérieures en spectroscopie d'impédance par exemple. Une étude en température a été menée pour le frittage utilisant une presse uniaxiale ( $800^{\circ}\text{C}$  à  $1500^{\circ}\text{C}$ ). Pour les deux autres méthodes de frittage conventionnelle (HP et IP), seuls les recuits thermiques aux températures extrêmes ont été effectués. Seule la pastille HP-1500 pourra être analysée par spectroscopie d'impédance de par sa compacité plus élevée.

**Tableau 3- Liste des compacités obtenues pour les composés  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  par les méthodes de densification conventionnelle.**

Presse uniaxiale		Presse uniaxiale à chaud		Presse isostatique sous vide	
Nom	Compacité	Nom	Compacité	Nom	Compacité
-	-	HP-700	61.1%	-	-
UP-800	46.6%	-	-	IP-800	49.0%
UP-900	47.7%	-	-	-	-
UP-1000	48.0%	-	-	-	-
UP-1100	49.8%	-	-	-	-
UP-1200	50.3%	-	-	-	-
UP-1300	52.5%	-	-	-	-
UP-1400	56.2%	-	-	-	-
UP-1500	62.3%	HP-1500	77.9%	IP-1500	63.4%

### II-3.1.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales

Chaque pastille obtenue après frittage a été caractérisée par diffraction des rayons X. Les trois pastilles frittées à  $1500^{\circ}\text{C}$  présentent des impuretés comme par exemple la phase pérovskite  $\text{SrZrO}_3$ . Comme le montre la Figure 18, après un polissage de la surface de la pastille (quelques  $\mu\text{m}$ ), la composition de la céramique pyrochlore est retrouvée avec la bonne stoechiométrie. Par conséquent, nous observons une décomposition de la surface avec formation d'une phase riche en Sr. Ce phénomène de décomposition de surface sera également observé lors des analyses par faisceau d'ions (chapitre III).



**Figure 18 - Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.05$ ) de la poudre recuite à  $1500^\circ\text{C}$  (noir) , de la pastille UP-1500 frittée à  $1500^\circ\text{C}$  (rouge) puis polie (bleu). (phases secondaires : \*  $\text{SrZrO}_3$  + impuretés contenant sans doute du lanthane).**

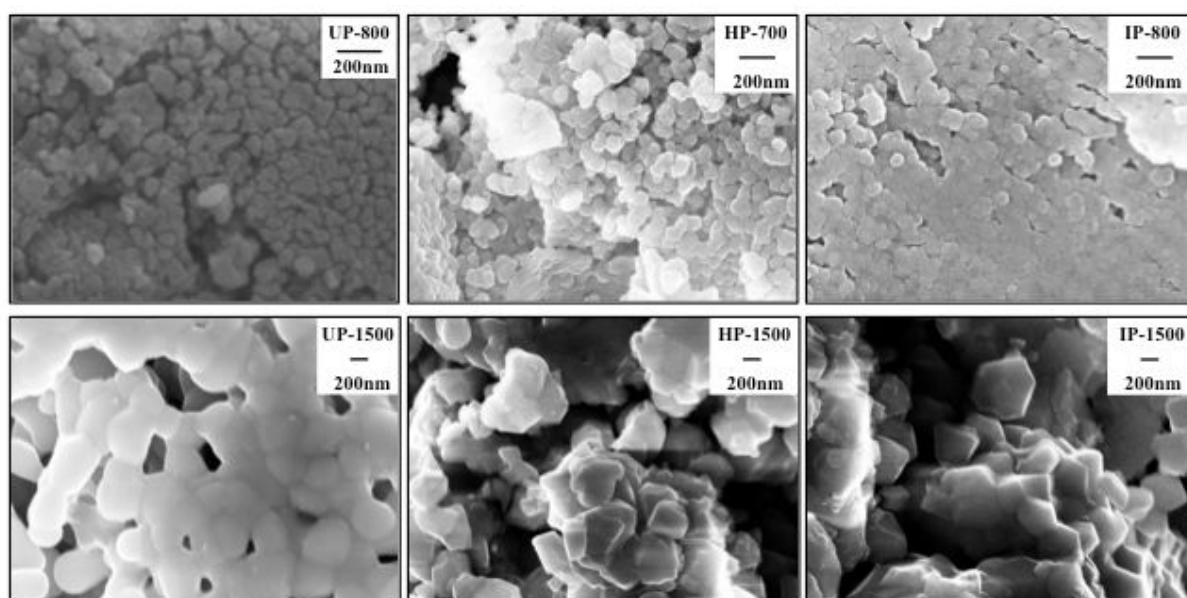
La ségrégation du strontium a déjà été observée dans plusieurs types de céramiques de structure pérovskite de composition  $\text{SrTiO}_3$  [24–26]. En effet plusieurs auteurs ont reporté la présence d'agrégats de composition  $\text{SrO}_x$  [27], d'une phase Ruddlesden-Popper de formulation  $\text{SrO}_n(\text{SrTiO}_3)$  [28] ou encore des produits de réaction comme  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en présence d'humidité ou de  $\text{CO}_2$  [24] pour le solide  $\text{SrTiO}_3$ . Bien que la ségrégation du Sr dans ces systèmes pérovskites soit bien connue, le mécanisme de ségrégation reste à élucider.

Plusieurs études ont attribué ce phénomène de ségrégation à la démixtion cinétique causé par un gradient de contraintes mécaniques. Wang *et al.* ont montré que la densité de dislocation est anormalement élevée dans la région située près de surface [29]. Ils ont indiqué que ces défauts peuvent agir comme un chemin de diffusion rapide pour une redistribution des cations (et principalement des ions  $\text{Sr}^{2+}$ ) dans la région proche de la surface. Szot *et al.* ont confirmé ce phénomène par des mesures AFM et EDX sur un monocristal  $\text{SrTiO}_3$  déformé mécaniquement à température élevée [28]. Ils ont conclu que le stress mécanique conduit à une ségrégation massive du Sr puis à une recristallisation à la surface.

Le Tableau 4 reporte les tailles des cristallites estimées à partir de la loi de Williamson-Hall. Nous constatons un grossissement de la taille des cristallites avec la température. La Figure 19 montre les micrographies MEB obtenus sur les pastilles densifiées. Il est mis en évidence des porosités montrant que les pastilles n'ont pas été totalement densifiées (46% - 78% de compacité).

**Tableau 4- Tailles des cristallites estimées à partir de la loi de Williamson-Hall des pastilles obtenues par les différentes méthodes conventionnelles de densification.**

Presse uniaxiale		Presse uniaxiale à chaud		Presse isostatique sous vide	
Nom	Taille des cristallites	Nom	Taille des cristallites	Nom	Taille des cristallites
UP-800	74 nm	HP-700	75 nm	IP-800	62 nm
UP-1500	177 nm	HP-1500	195 nm	IP-1500	241 nm



**Figure 19- Micrographies MEB des pastilles nommées UP-800, UP-1500, HP-700, HP-1500, IP-800 et IP-1500.**

### II-3.2. Densification par frittage SPS

Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering est une technique de frittage non conventionnelle qui a été développée par Inoue dans les années 1960. Cette technique permet d'augmenter significativement les cinétiques de frittage. Elle permet de densifier pratiquement toutes les poudres céramiques et métalliques en très peu de temps. Les propriétés des matériaux s'en trouvent souvent améliorées [30]. Le frittage SPS a été réalisé à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (Thiais) en collaboration avec Benjamin Villeroy. L'appareil utilisé est le système du Dr. SINTER LAB 515S (Figure 20).

Plusieurs paramètres de frittage (température, pression, temps de palier,...) ont été utilisés. L'appareil utilisé permet d'effectuer des recuits jusqu'à des températures de 2000°C sous une force pressante ajustable entre 0 et 50kN (soit 600MPa pour un diamètre de 10 mm). Le chauffage de l'échantillon est assuré par l'envoi de pulses de courant basse tension et forte intensité (maximum 1500A) produisant des "étincelages" dans le matériau constituant l'échantillon à presser. Les cycles thermiques lors du frittage sont réalisés sous vide primaire.



*Figure 20 – Photo de l'appareil flash utilisé et du moule en graphite utilisé.*

### **II-3.2.1. Protocoles**

#### *II-3.2.1.1. Taille du moule*

Plusieurs tailles du moule sont disponibles. Cependant pour rester cohérent avec les méthodes conventionnelles de frittage utilisées, nous avons opté pour un diamètre de moule  $\Phi = 10$  mm. Une feuille de graphite en Papyex® a été insérée entre la matrice et la poudre de manière à faciliter le démoulage et éviter les pollutions de l'échantillon. Un recuit thermique à basse température sous air sera nécessaire afin d'éliminer la couche de carbone résiduelle sur la pastille.

#### *II-3.2.1.2. Rampes en température et en pression*

Les frittages flash sont reconnus pour leurs temps rapides de frittage. En effet, il est possible d'utiliser des vitesses de montée en température très rapides (jusqu'à 1000°C / minute). Cette montée rapide en température permet de limiter la croissance des grains et il en résulte bien souvent une amélioration des propriétés du matériau. Cependant des vitesses trop rapides implique l'utilisation de forts courants passant à travers la matrice en très peu de temps pouvant générer des surtensions à l'origine d'échauffements locaux pouvant aller jusqu'à la fusion du matériau. Dans les cas de nos études, plusieurs programmes de température et de pression appliqués à l'échantillon ont été utilisés afin de jouer sur la morphologie finale des matériaux frittés (taille de grains, compacité). Les programmes sont



schématisés dans la Figure 21. La mesure de la température au niveau de l'échantillon s'effectue à l'aide d'un pyromètre optique. La température indiquée n'est fiable qu'à partir de 600°C. Par conséquent, nous avons choisi d'atteindre rapidement cette température (en 1 minute) puis de stabiliser cette dernière pendant 5 minutes. Par la suite, la vitesse de chauffage est fixée à 100°C / minute. Le chauffage est stoppé dès la fin de la densification (cas des températures de frittage > 1500°C). Cette dernière est décelée en suivant pendant le frittage le paramètre « déplacement z du piston » (en mm) mais aussi « sa dérivée  $dz/dt$  » (en mm/s) (Figure 21c). Pendant ce temps, la force appliquée sur les pistons est fixée à 2.6 kN (soit 50 MPa pour un diamètre de 10 mm). Lors de la montée en température, la force appliquée est doublée (100 MPa). Nous verrons dans la partie résultats que la fin de la densification des matériaux dépend des tailles des grains des poudres initiales contenues dans le corps cru (Tableau 5). Deux essais à une température de frittage plus basse (1200°C) ont été réalisés afin de minimiser le grossissement des grains. Afin d'induire une densification du matériau, nous avons imposé un plateau de 30 minutes à 1200°C et utilisé deux rampes en pression différentes : pour la pastille nommée SPS-1200T, la pression à 100MPa est imposée à partir de 600°C pendant tout le temps du frittage tandis que pour la pastille SPS-1200P, cette pression est appliquée à partir de 1200°C.

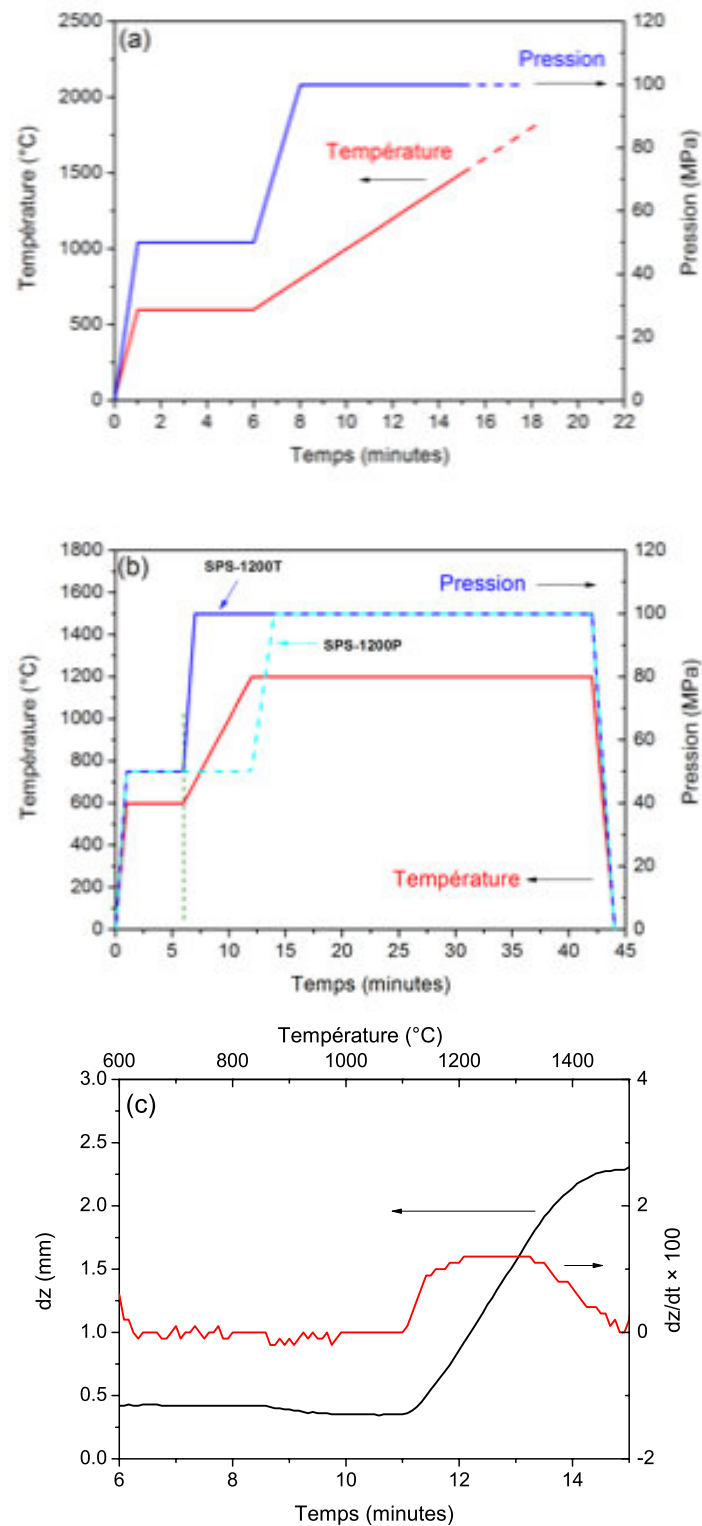


Figure 21 – (a,b) Evolution des différents paramètres enregistrés au cours des frittages flash pour les composés SPS-1500 à SPS-1850 (c) Exemple de courbes de retrait et sa dérivée pour la pastille SPS-1500.

**Tableau 5- Caractéristiques microstructurales des poudres initiales de  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  (LSZO) et température de fin de densification.**

Nom	Poudre initiale	Taille initiale des cristallites (nm)	Température de fin densification (°C)
SPS-1200P	LSZO 800°C	55	-
SPS-1200T	LSZO 800°C	55	-
SPS-1500	LSZO 800°C	55	1490
SPS-1600	LSZO 1300°C	100	1590
SPS-1700	LSZO 1500°C	108	1695
SPS-1850	LSZO 1500°C	108	1845

### II-3.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales

De la même manière que pour les méthodes de frittage classiques, des études par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les pastilles frittées par SPS. Il a été montré que les poudres préparées par coprécipitation en dessous de 1500°C cristallisaient dans des structures pyrochlores désordonnées, la structure à 1500°C étant quant à elle parfaitement ordonnée. Lors du processus de densification, nous observons un réarrangement de la structure conduisant quelle que soit la poudre initiale (800°C ou 1300°C) à une structure pyrochlore parfaitement ordonnée. Deux exemples d'affinements Rietveld réalisés pour la pastille SPS-1200P et SPS-1850 sont montrés sur la Figure 22. Les compacités calculées à partir des mesures de la masse et du volume de la pastille, ainsi que les tailles de grains calculées à partir du diagramme de Williamson-Hall sont listées dans le Tableau 6.

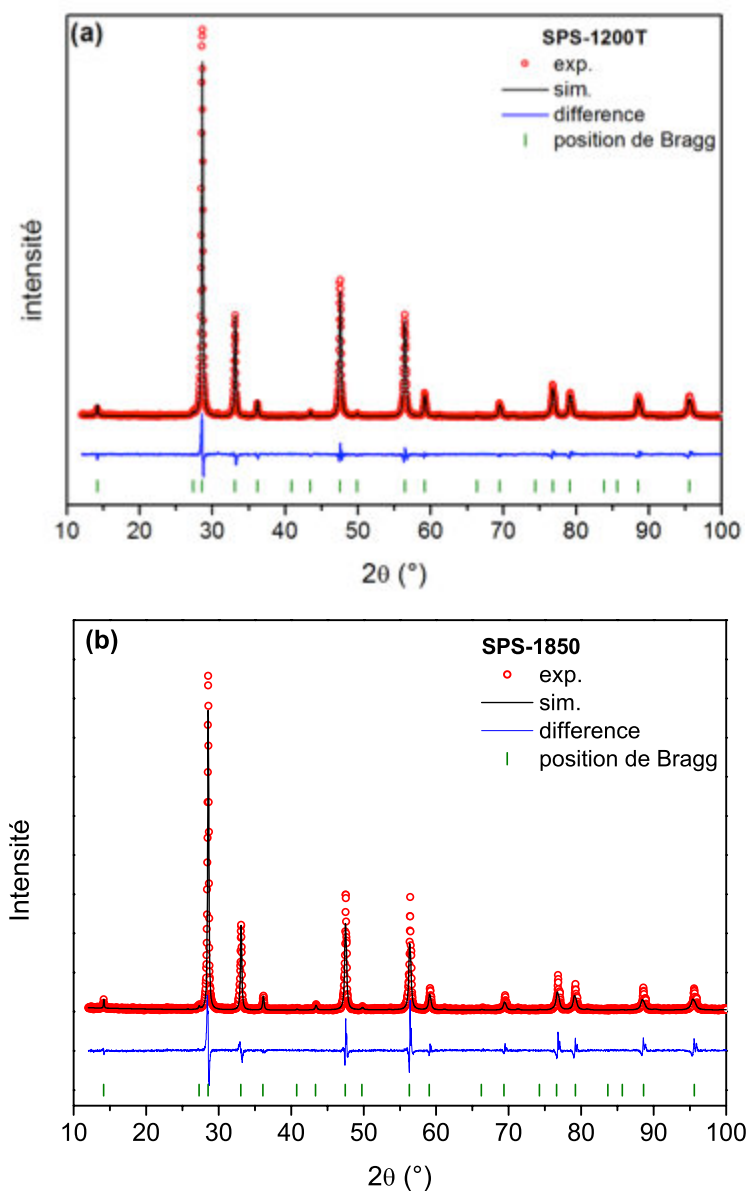


Figure 22- Affinements Rietveld réalisés avec la structure ordonnée pour les pastilles frittées (a) SPS-1200T et (b) SPS-1850.

Tableau 6- Caractéristiques microstructurales des poudres initiales de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  et les compacités correspondantes en fonction du programme de frittage SPS.

Nom	Taille de cristallites (nm)	compacité
SPS-1200P	81	73.1
SPS-1200T	83	80.5
SPS-1500	105	95.6
SPS-1600	150	96.0
SPS-1700	165	96.4
SPS-1850	230	96.5

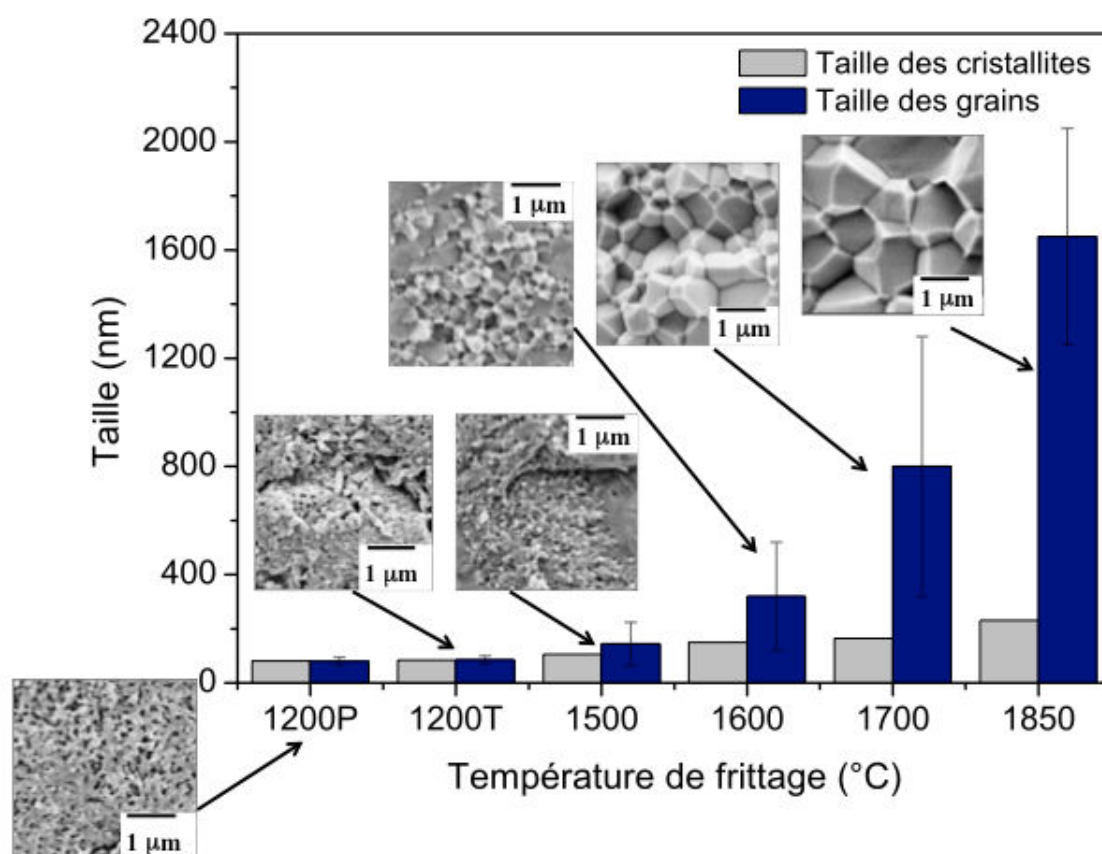


Figure 23 - Evolution des tailles des cristallites obtenues par la loi de Williamson-Hall et des tailles de grains estimées à l'aide des clichés MEB.

#### II-4. Résumé et conclusion

Plusieurs méthodes de synthèse ont été réalisées dans le but d'élaborer les composés  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M=\text{Ca}$  ou  $\text{Sr}$  et  $x=0-0.06$ ) avec différentes morphologies (forme des particules et tailles de grains). La synthèse solide-solide et la synthèse hydrothermale donnent lieu à la présence d'impuretés telles que  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Les synthèses par combustion et par coprécipitation conduisent à une phase s'indexant parfaitement dans une structure pyrochlore ( $a \approx 10.80 \text{ \AA}$  et groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ). Cependant, les pics de Bragg impairs (111, 311, 331, 511 et 531) sont quasiment absents à  $800^\circ\text{C}$ , leurs intensités augmentent avec la température. Par conséquent, les affinements Rietveld réalisés avec une structure pyrochlore sont insatisfaisants. Certains auteurs ont reporté que le composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  cristallisait dans une structure fluorine déficitaire en oxygène à basse température. Cependant, les affinements réalisés avec un mélange de phase fluorine et pyrochlore ont également conduit à de mauvais facteurs d'accord ( $R_{\text{Bragg}} > 10\%$ ). Les tailles de cristallites calculées à partir des données de diffraction des rayons X sont en dessous de  $50 \text{ nm}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

Des études par spectroscopie RAMAN ont permis de mettre en évidence la symétrie  $Fd\bar{3}m$  dès 800°C. Par ailleurs des études par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) au seuil L du zirconium montre que l'environnement du zirconium reste octaédrique quelque soit la température de synthèse. A l'aide du calcul des facteurs de structure associés aux pics de Bragg impairs, il a été montré l'existence d'un désordre cationique à basse température. Une réorganisation des atomes de lanthane et de zirconium a lieu lors des recuits en température. La structure pyrochlore parfaitement ordonné est observée à 1500°C.

Afin d'étudier les propriétés de conductivité ionique de ces matériaux, il a été nécessaire de les mettre en forme par différents procédés de densification. Nous avons donc comparé les méthodes de densification conventionnelle (pressage uniaxiale à froid [UP] ou à chaud [HP], pressage isostatique sous vide [IP]) et le frittage flash par SPS. Les techniques de densification usuelle (ou conventionnelle) ne permettent pas d'obtenir des compacités suffisantes (<70% de compacité) pour les études de spectroscopie d'impédance complexe. Des recuits à haute température (1500°C) améliorent la densification mais de façon restreinte. De plus, une décomposition de surface est observée donnant lieu à une ségrégation du strontium en surface des pastilles (formation de  $\text{SrZrO}_3$ ). Seule la méthode par frittage flash permet d'obtenir une densification totale des matériaux. La rapidité de ce processus permet par ailleurs de s'affranchir de la formation de phases parasites plus riche en Sr. Plusieurs protocoles de frittage ont été utilisés (température, pression) afin de contrôler la densification et le grossissement des grains. Nous constatons que les pastilles densifiées obtenues quelle que soit la température de frittage cristallisent dans une structure pyrochlore parfaitement ordonnée. Les tailles de cristallites sont de l'ordre de 80 nm pour les frittages à 1200°C et varient de 100 nm à 230 nm pour des densifications quasiment totales (environ 96%).

## II-5. Références bibliographiques

- [1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55–143.
- [2] J. Moon, M. Awano, K. Maeda, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2531–2536.
- [3] L. Gao, Y. An, H. Zhu, L. Wang, J. Chen, N. Wang, G. Ou, *J. Mater. Sci.* 46 (2010) 1337–1340.
- [4] S. Surblé, D. Gosset, M. Dollé, G. Baldinozzi, S. Urvoy, D. Siméone, *Solid State Sci.* 13 (2011) 42–48.
- [5] A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 117–126.
- [6] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [7] D. Prusty, A. Pathak, A. Chintha, B. Mukherjee, A. Chowdhury, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 718–724.
- [8] A.K. Bhattacharya, A. Hartridge, K.K. Mallick, J.L. Woodhead, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 6076–6078.
- [9] L. Kong, I. Karatchevtseva, D.J. Gregg, M.G. Blackford, R. Holmes, G. Triani, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 935–941.
- [10] Z. Wang, G. Zhou, X. Qin, F. Zhang, J. Ai, P. Liu, S. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3951–3958.
- [11] D. Prusty, A. Pathak, A. Chintha, B. Mukherjee, A. Chowdhury, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 718–724.
- [12] M. Glerup, O.F. Nielsen, F.W. Poulsen, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 25–32.
- [13] M.T. Vandenborre, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel, *J. Raman Spectrosc.* 14 (1983) 63–71.
- [14] B.P. Mandal, P.S.R. Krishna, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 41–45.
- [15] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 245407.
- [16] P. Vandenabeele, in: *Pract. Raman Spectrosc. – Introd.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, pp. 1–38.
- [17] K. Lie, R. Brydson, H. Davock, *Phys Rev B* 59 (1999) 5361–5367.
- [18] P.E.R. Blanchard, R. Clements, B.J. Kennedy, C.D. Ling, E. Reynolds, M. Avdeev, A.P.J. Stampfl, Z. Zhang, L.-Y. Jang, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 13237–13244.
- [19] P.E.R. Blanchard, S. Liu, B.J. Kennedy, C.D. Ling, Z. Zhang, M. Avdeev, B.C.C. Cowie, L. Thomsen, L.-Y. Jang, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14875.
- [20] J. Taftø, O.L. Krivanek, *Phys Rev Lett* 48 (1982) 560–563.
- [21] D. Abou-Ras, S.S. Schmidt, R. Caballero, T. Unold, H.-W. Schock, C.T. Koch, B. Schaffer, M. Schaffer, P.-P. Choi, O. Cojocaru-Mirédin, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 992–998.
- [22] P.E.R. Blanchard, S. Liu, B.J. Kennedy, C.D. Ling, Z. Zhang, M. Avdeev, B.C.C. Cowie, L. Thomsen, L.-Y. Jang, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14875.
- [23] J.F. Berar, G. Baldinozzi, *Rietveld Model. Complex Mater. CPD Newsl.* 20 (1998) 3–5.
- [24] W. Jung, H.L. Tuller, *Energy Env. Sci* 5 (2012) 5370–5378.

- [25] H. Dulli, E.W. Plummer, P.A. Dowben, J. Choi, S.-H. Liou, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 570–572.
- [26] M. Kubicek, A. Limbeck, T. Frömling, H. Hutter, J. Fleig, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B727–B734.
- [27] H. Wei, L. Beuermann, J. Helmbold, G. Borchardt, V. Kempter, G. Lilienkamp, W. Maus-Friedrichs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1677–1680.
- [28] K. Szot, W. Speier, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5909–5926.
- [29] R. Wang, Y. Zhu, S.M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2370–2373.
- [30] M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, H. U., J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, in: B. Ertug (Ed.), *Sinter. Appl., InTech*, 2013.

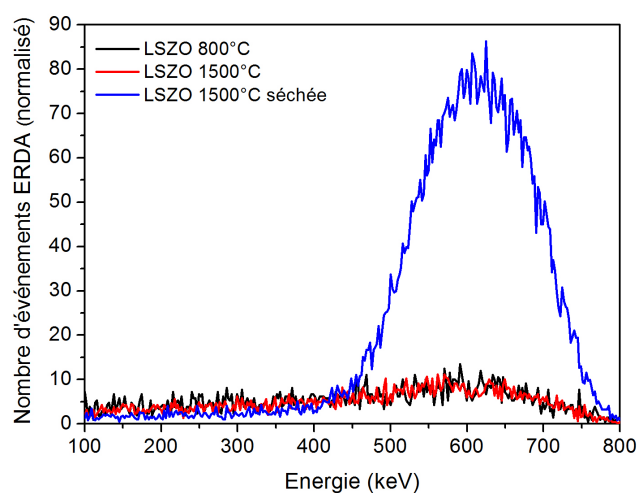




# Chapitre III

## Caractérisation à l'échelle microscopique : apport des analyses par faisceau d'ions

---



---

**Résumé :** Ce chapitre présente une méthode originale de caractérisation à l'échelle microscopique via l'utilisation des faisceaux d'ions. A travers différentes techniques simultanées (RBS, PIXE et ERDA), nous avons confirmé le phénomène de ségrégation observé par diffraction des rayons X sur certaines pastilles densifiées par des méthodes de frittage dites classiques. Après hydratation de nos céramiques pyrochlores, il a été possible de suivre l'évolution de la teneur en hydrogène avant et après des recuits successifs.



## Sommaire

<b>III-1. Interactions rayonnement-matière.....</b>	<b>85</b>
<b>III-2. Les techniques d'analyse par faisceau d'ions.....</b>	<b>86</b>
III-2.1. Génération d'un faisceau d'ions à l'aide d'une microsonde nucléaire .....	87
III-2.2. Interactions avec les électrons .....	88
III-2.3. Interactions élastiques.....	89
III-2.3.1. La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) .....	89
III-2.3.2. La technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) .....	92
III-2.4. Interactions inélastiques.....	93
<b>III-3. Hydratation des pastilles .....</b>	<b>94</b>
<b>III-4. Détermination de la teneur globale en hydrogène .....</b>	<b>95</b>
III-4.1. Conditions d'analyse.....	95
III-4.2. Analyse des spectres ERDA / RBS / PIXE.....	96
III-4.2.1. Obtention des spectres .....	96
III-4.2.2. Calibration en énergie des détecteurs .....	96
III-4.2.3. Détermination des angles solides des détecteurs RBS et ERDA.....	98
III-4.3. Composition élémentaire de la surface des échantillons .....	100
III-4.3.1. Observation de la décomposition de surface.....	101
III-4.3.2. Composition élémentaire des pastilles hydratées.....	104
III-4.4. Détermination de la teneur globale en hydrogène .....	105
III-4.4.1. Comportement du matériau anhydre .....	105
III-4.4.2. Teneur en hydrogène dans les composés LSZO.....	106
<b>III-5. Profilométrie en hydrogène.....</b>	<b>111</b>
III-5.1. Comparaison des profils en hydrogène en fonction de la compacité.....	111
III-5.2. Comparaison des profils en hydrogène en fonction des recuits.....	113
<b>III-6. Résumé et conclusions .....</b>	<b>114</b>
<b>III-7. Références bibliographiques.....</b>	<b>116</b>



Avant d'aborder la partie expérimentale concernant les conditions d'hydratation de nos matériaux et la mesure du profil en hydrogène dans ces derniers, nous allons faire un bref descriptif des interactions rayonnement-matière et des techniques par faisceau d'ions utilisées durant cette thèse. En effet, la technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) est particulièrement adaptée pour la mesure des éléments légers comme l'hydrogène. Elle nous permettra de déterminer la teneur en hydrogène incorporée dans nos matériaux pyrochlores et ceci pour différentes compacités. Une étude en désorption (par recuits isochrones à différentes températures) a permis d'estimer un coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène dans le matériau  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$  (noté LSZO par la suite).

### III-1. Interactions rayonnement-matière

Les analyses par faisceau d'ions sont des méthodes d'analyses fondées sur les interactions d'un faisceau d'ions avec un échantillon. Il s'agit de bombarder l'échantillon avec des ions incidents mono-énergétiques ( $E_0 = 0.5 - 5000 \text{ keV}$ ) et d'analyser l'énergie des particules résultant de ces interactions ions / cible. En effet, ces interactions dépendent de plusieurs paramètres dont principalement la nature et l'énergie des ions incidents et des caractéristiques de l'ion cible (nombre de masse et numéro atomique) [1]. Elles permettent ainsi le dosage de tous les éléments de la classification périodique, quelle que soit l'isotopie, par différentes techniques, que nous présenterons ultérieurement.

La notion de pouvoir d'arrêt, qui définit la distance d'arrêt  $R$  de la particule incidente dans une cible épaisse, devient essentielle dans les techniques par faisceau d'ions puisque ce paramètre régit le volume sondé du matériau, comme le montre l'Équation 1 :

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{S(E)} dE \quad \text{avec} \quad S(E) = \frac{dE}{dx} \quad \text{Équation 1-}$$

où  $E_0$  est l'énergie de la particule à la surface de la cible et  $x$  est l'épaisseur traversée. La perte d'énergie  $\Delta E$  dans la cible est donc l'intégrale de  $S(E)$ , le pouvoir d'arrêt, sur le chemin parcouru par l'ion incident.

Selon la nature du faisceau (type d'ions accélérés, énergie), plusieurs interactions sont possibles entre l'ion incident et la cible. Elles peuvent se classer en deux catégories : interactions électroniques et interactions nucléaires [2]. Le pouvoir d'arrêt peut alors être séparé en deux contributions, électronique et nucléaire, selon l'Équation 2 :

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{électronique}} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{nucléaire}} \quad \text{Équation 2-}$$

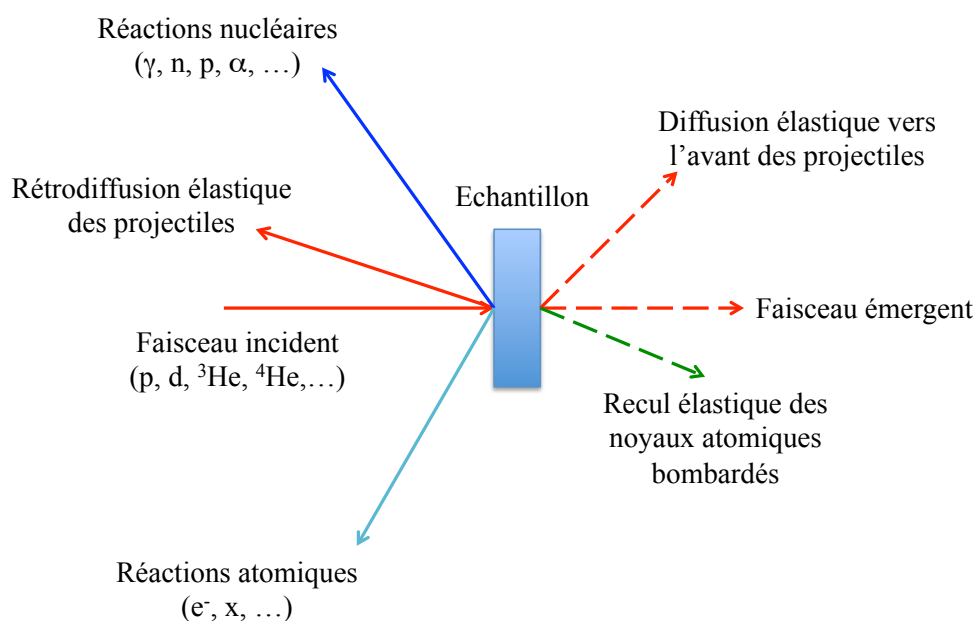
En ce qui concerne les analyses par faisceau d'ions, la composante électronique s'avère prépondérante ; la contribution nucléaire pouvant conduire au déplacement des atomes lors des chocs balistiques peut alors être négligée car d'une part cette probabilité est faible et d'autre part elle n'intervient qu'en fin de parcours des ions. C'est pour cette raison que nous pouvons considérer les techniques par faisceau d'ions comme non destructives à l'exception de quelques situations rares comme les analyses de polymères.

### III-2. Les techniques d'analyse par faisceau d'ions

La Figure 1 schématise les principales interactions exploitables rencontrées dans le cadre des analyses par faisceau d'ions. Ces interactions peuvent être classées en deux catégories :

- (i) *La diffusion élastique*, où un simple transfert d'énergie est effectué entre le projectile et la cible (rétrodiffusion élastique des projectiles, diffusion élastique vers l'avant, recul élastique des noyaux atomiques bombardés).
- (ii) *La diffusion inélastique*, où les produits de la réaction (lors de l'interaction ion-matière) diffèrent des atomes initiaux.

Quelque soit le type d'interaction rencontré (élastique ou inélastique), les ions incidents sont ralentis le long de leur parcours dans la matière. Au cours de ce ralentissement, les ions incidents peuvent échanger au cours d'une interaction une grande quantité d'énergie pouvant conduire à l'émission de rayonnements. Cet échange d'énergie peut avoir lieu avec les électrons ou les noyaux, donnant ainsi lieu à différentes techniques analytiques.



**Figure 1- Principales interactions exploitables à des fins analytiques auprès de la microsonde nucléaire.**

### III-2.1. Génération d'un faisceau d'ions à l'aide d'une microsonde nucléaire

Les analyses par faisceau d'ions ont été longtemps confinées dans les laboratoires de physique nucléaire équipés d'accélérateurs de particules de basse énergie. C'est pourquoi, l'appellation initiale de « microsonde nucléaire » reste attachée à ces techniques d'analyse.

Une microsonde nucléaire est généralement constituée d'un accélérateur Van de Graaff permettant la production d'un faisceau d'ions  $^1\text{H}^+$ ,  $^2\text{H}^+$ ,  $^3\text{He}^+$  ou  $^4\text{He}^+$ . Ce faisceau est accéléré par une différence de potentiel de plusieurs MeV (typiquement 3 MeV). Ces ions sont transportés dans la ligne de faisceau puis focalisés à l'aide d'un doublet de lentilles électromagnétiques dans la chambre d'analyse. Au CEA de Saclay, l'installation est constituée de deux lignes de microfaisceau, lignes installées après un dipôle magnétique à double focalisation, l'une à  $90^\circ$  et l'autre à  $45^\circ$  (Figure 2). La ligne à  $90^\circ$  est utilisée pour l'étude des échantillons standards (céramiques, électrodes de batteries Li-ion, échantillons géologiques,...) alors que celle à  $45^\circ$  est dédiée à l'étude d'échantillon radioactif (par exemple des gaines de zircaloy irradiées). Ces lignes sont équipées de nombreux instruments : des déflecteurs pour guider la trajectoire des particules, des fentes-objet pour délimiter la taille du faisceau et contrôler sa position, d'une cage de Faraday pour mesurer l'intensité du faisceau d'ions, des lentilles quadripolaires magnétiques pour focaliser le faisceau en un spot de taille de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  et enfin d'un système de plaques électrostatiques pour contrôler le balayage point par point de l'échantillon par le faisceau. Les chambres d'analyses, mises sous vide ( $10^{-6}$  mbar) sont munies de différents détecteurs donnant accès aux différentes techniques d'analyses.

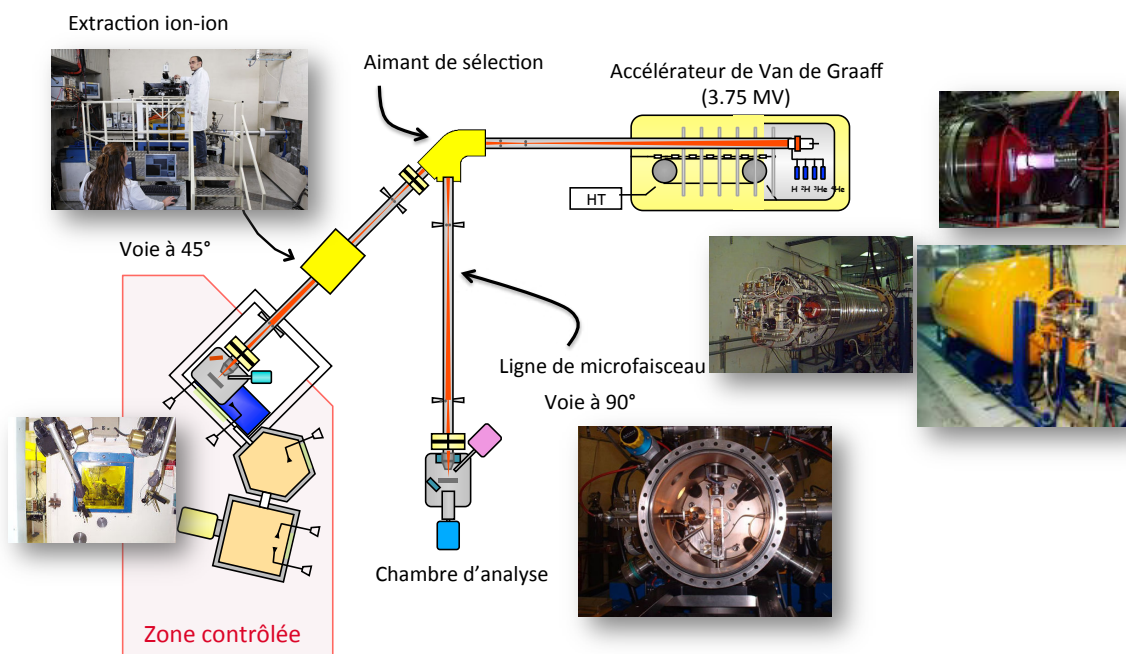


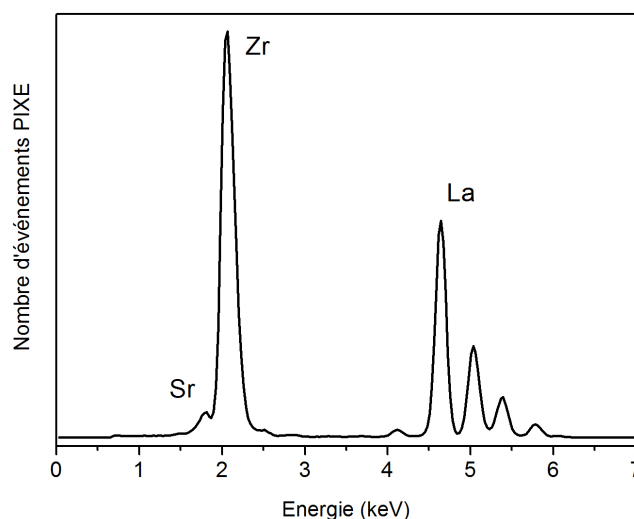
Figure 2- Schéma et photos (casemate, extraction ion-ion, accélérateur et source d'ions, chambre d'analyse) de la microsonde nucléaire de Saclay.



### III-2.2. Interactions avec les électrons

L'utilisation de l'émission de rayons X induite par des particules chargées apparaît en 1912 avec Chadwick [1]. Le remplacement des sources radioactives par des accélérateurs de particules a entraîné le développement de la technique PIXE (Particle Induced X-ray Emission) dans les années 1950. Cette technique met en jeu des interactions électroniques entre les particules incidentes et le cortège électronique des atomes cibles permettant l'excitation (ou l'ionisation) de l'atome cible. Le photon X qui est émis lors de sa désexcitation est caractéristique de l'élément analysé. Ce phénomène est identique à celui rencontré pour l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Néanmoins, comme le rayonnement de freinage des ions est très inférieur à celui des électrons, le fond continu en PIXE est inférieur au fond continu en EDS. Le seuil de détection d'un élément par la méthode PIXE est par conséquent inférieur au seuil de détection observé avec une microsonde électronique ou encore au MEB. Cette méthode d'analyse est utilisée pour quantifier les éléments dont le numéro atomique  $Z$  est supérieur à 12 (Mg). En effet, les photons X émis par les éléments légers (en dessous du sodium) sont trop peu énergétiques pour être détectés.

L'acquisition du signal se fait grâce à un détecteur de rayons X en dispersion d'énergie (silicon drift X ray detector XFLASH 4030 Bruker). Ce détecteur est généralement placé à 100 mm de l'échantillon et à un angle de  $45^\circ$ . A chaque raie du spectre est associé un élément selon l'énergie détectée, son intensité correspond à son abondance dans le matériau. Il est à noter que nous avons placé un filtre en mylar d'une épaisseur de  $50\ \mu\text{m}$  sur le détecteur X afin de ralentir les particules alpha arrivant sur ce dernier. Un exemple de spectre PIXE est présenté sur la Figure 3.



**Figure 3- Spectre PIXE obtenu avec un faisceau de particules alpha de 3 MeV sur un échantillon de  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$ .**

### III-2.3. Interactions élastiques

La diffusion élastique donne lieu à un simple transfert d'énergie entre le projectile et la cible. Lorsqu'un projectile de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$  arrive sur une cible au repos de masse  $M_2$ , le projectile est dévié de sa trajectoire initiale d'un angle  $\theta$  et transmet une partie de son énergie à la cible qui prend une trajectoire selon un angle  $\varphi$  (Figure 4). Après la collision élastique, le projectile et la cible ont les énergies respectives  $E_1$  et  $E_2$ .

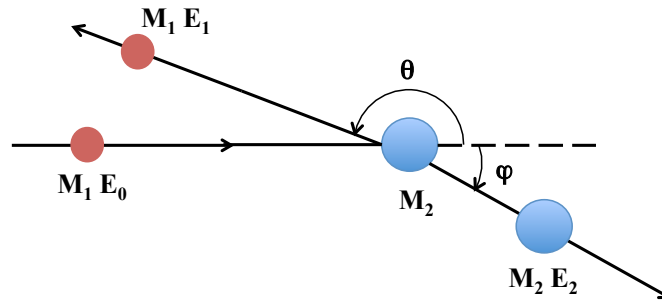


Figure 4- Représentation schématique de la collision entre deux particules (avec  $M_1 < M_2$ ).

#### III-2.3.1. La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) a été mise au point par Ernest Rutherford dans les années 1910. Les premières applications ont été faites dans les années 1960. On peut également la rencontrer sous la dénomination PES (Particle Enhanced Scattering), dépendant des conditions de faisceau et de la nature de l'échantillon.

La perte d'énergie entraînée lors de la diffusion élastique est caractéristique de l'élément analysé. Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  ainsi que l'énergie transférée au cours de la collision sont déterminées grâce aux lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Lorsque les ions incidents sont plus légers que les atomes de la cible, la diffusion peut avoir lieu dans tout l'espace. Généralement l'angle  $\theta$  est compris entre  $135^\circ$  de  $180^\circ$ . L'énergie de l'ion diffusé sera fonction de sa masse, de l'angle de détection  $\theta$  (relatif à la position du détecteur dans la chambre d'analyse), et de la masse du noyau diffuseur. Cette énergie  $E_d$  est proportionnelle à l'énergie des ions du faisceau incident définissant un facteur cinématique  $K$  (Équation 3).

$$E_d = KE_0 \text{ avec } K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right] \quad \text{Équation 3-}$$

Cette équation montre que plus l'atome de masse  $M_2$  est lourd (avec  $M_2 > M_1$ ), plus le facteur cinématique  $K$  sera élevé et par conséquent plus l'énergie de l'ion rétrodiffusé  $E_d$  sera élevée. Connaissant la masse et l'énergie du projectile ainsi que l'angle de détection  $\theta$ , il est aisé d'identifier la masse  $M_2$  des atomes présents dans le matériau analysé à partir de l'énergie  $E_d$  mesurée. Lorsque l'échantillon à analyser contient au moins deux atomes différents, un facteur cinématique pour chaque élément peut être calculé, la différence d'énergie  $\Delta E_d$  correspond alors à la différence des masses  $\Delta M_2$  selon l'Équation 4 :

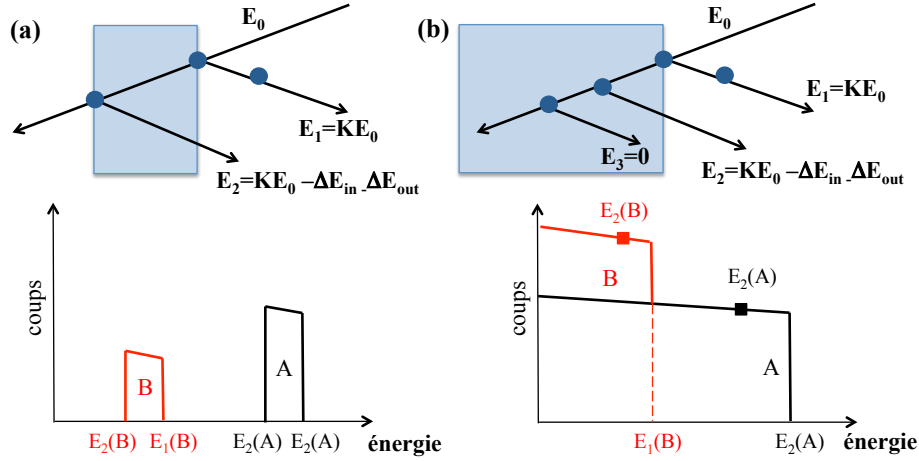
$$\Delta E_d = E_0 \times \frac{dK}{dM_2} \Delta M_2 \quad \text{Équation 4-}$$

Cette dernière relation montre qu'il est possible d'identifier les atomes de la cible si et seulement si la différence d'énergie  $\Delta E_d$  est suffisamment importante, soit si la valeur de  $dK/dM_2$  est suffisamment importante. La résolution en masse est meilleure lorsque l'angle de détection  $\theta$  est grand. C'est pourquoi dans notre installation, le détecteur annulaire ou RBS (Ortec 1500  $\mu\text{m}$ ) est placé à l'avant de l'échantillon ( $\theta = 170^\circ$ ) et à une distance de 35 mm de la cible.

En plus de la perte d'énergie par collision élastique, les particules perdent également de l'énergie lors de leur passage dans l'échantillon, et ce aussi bien avant et qu'après la collision. La quantité d'énergie perdue dépend du pouvoir d'arrêt du matériau (relatif à sa densité électronique). La perte d'énergie totale est égale à la somme des pertes d'énergie associées à chaque élément répondant ainsi à la loi de Bragg. (Équation 5).

$$\frac{dE}{dx} = \sum_i C_i \left( \frac{dE}{dx} \right)_i \quad \text{Équation 5-}$$

où  $C_i$  est la proportion massique de chacun des composants. Lorsque la rétrodiffusion a lieu sur un noyau situé en profondeur, l'énergie détectée est égale à l'énergie issue du transfert pendant l'interaction ( $KE_0$ ) à laquelle on soustrait les pertes d'énergie ( $\Delta E_{in}$  et  $\Delta E_{out}$ ) dues aux trajets de la particule aussi bien à l'aller qu'au retour. Un spectre RBS d'une cible multi-élémentaire est composé de plusieurs marches superposées (ou pics dans le cas d'un échantillon mince) correspondant aux différents éléments présents dans l'échantillon. Il y a autant de marches que d'éléments détectés (Figure 5). La hauteur des marches est alors directement proportionnelle au nombre d'ions rétrodiffusés soit à la concentration de l'atome cible.



**Figure 5- Simulation de spectres RBS d'un échantillon multi-élémentaire (2 atomes A et B) en fonction de son épaisseur : (a) film mince et (b) échantillon massif.**

En considérant en première approximation que la force agissant lors de la collision élastique est uniquement due aux répulsions coulombiennes, on définit la section efficace de diffusion  $\sigma(\theta)$  comme étant la probabilité pour que les ions soient diffusés à un angle  $\theta$ . La section efficace différentielle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[ \left( 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right)^{1/2} + \cos \theta \right]^2}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Équation 6-}$$

où  $\Omega$  est l'angle solide défini par la surface active du détecteur RBS et  $Z$  est le numéro atomique respectivement du projectile et de la cible.

Lorsque l'ion incident passe assez près d'un noyau de la cible, la répulsion coulombienne (interactions électrostatiques entre les charges positives des deux noyaux) devient sensible. La particule incidente d'énergie  $E_0$  entre en collision puis rebondit sur le noyau cible, entraînant une nouvelle perte d'énergie  $\Delta E$ . Il faut alors corriger d'un facteur  $F$  la section efficace. Ce facteur est déterminé expérimentalement sur des échantillons de référence. La base de données IBANDL (Ion Beam Analysis Nuclear Data Library) recense les sections efficaces connues pour chaque élément [3]. Ces écarts par rapport à la formulation de Rutherford sont cependant surtout prépondérants pour les noyaux légers [4]. Dans nos études (faisceau de particules alpha à 3040 keV), les éléments présents dans nos céramiques répondent aux critères de Rutherford, excepté l'oxygène. En effet, pour certains atomes, il est possible d'observer une réaction de résonance se traduisant par une variation brutale de la section efficace. C'est le cas de l'atome d'oxygène où l'on observe une résonance forte de la section efficace pour une énergie des ions incidents  $E_0 = 3045$  keV [5].

### III-2.3.2. La technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

S'appuyant également sur les collisions élastiques, la technique ERDA est complémentaire de la méthode RBS. En effet, en bombardant un noyau léger avec un noyau plus lourd, il est possible de mesurer le recul du noyau léger. C'est en 1979 que Doyle et Peercy ont proposé pour la première fois l'utilisation d'un faisceau de particules alpha pour mesurer le profil en profondeur des protons dans des couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [6]. Si les échantillons sont minces (<30 nm), il est possible d'observer les protons de recul une fois qu'ils ont traversé la cible. Par contre dans le cas des échantillons épais, il est nécessaire de travailler en incidence rasante. Dans le cadre de nos analyses, les ions incidents arrivent sur la cible avec une incidence quasi-rasante de  $15^\circ$ . L'angle de détection des ions de recul est également rasant ( $15^\circ$ ). Un écran absorbant en aluminium (d'épaisseur 15  $\mu\text{m}$ ) est placé devant le détecteur ERDA afin d'arrêter les ions diffusés plus lourds que les noyaux de recul ( $^1\text{H}$ ). La profondeur d'analyse, compte tenu de la géométrie utilisée, est de l'ordre de 0.5  $\mu\text{m}$ . La conversion de l'énergie en fonction de la profondeur est moins directe et donc plus compliquée en géométrie ERDA (incidence rasante) qu'en géométrie RBS (incidence normale). En effet, la section efficace de la réaction ( $4\text{He}, \text{p}$ ) est mal connue. D'autre part, l'utilisation de l'écran d'aluminium (indispensable pour ne pas saturer le détecteur par les ions incidents) induit une dispersion en énergie (straggling) des protons conduisant à un élargissement du spectre [7]. Les lois cinématiques mises en jeu sont décrites dans l'annexe 2.3.4.

Dans le cas de nos analyses, nous avons utilisé un échantillon de référence possédant une concentration d'hydrogène connue, à savoir le Kapton ( $\text{H}_{10}\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ )<sub>n</sub> (% massique : H=2.6362%, C= 69.1133%, N=7.3270% et O=20.9235%). A partir de ces données, il est possible de quantifier le nombre de protons détectés et d'étudier la distribution de l'hydrogène dans nos échantillons.

La technique ERDA figure parmi les techniques de choix pour mesurer des éléments légers tels que  $^1\text{H}$  ou  $^2\text{D}$  [8–10]. Cette technique a notamment été utilisée pour la mesure du profil en hydrogène dans les conducteurs protoniques tels que  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [11]. Le spectre ERDA obtenu sur ce composé est reporté sur la Figure 6. Nous voyons un pic à haute énergie correspondant à de l'hydrogène adsorbé en surface du matériau, le profil d'hydrogène en profondeur est quant à lui représentatif de la teneur en hydrogène présent dans le volume du matériau.

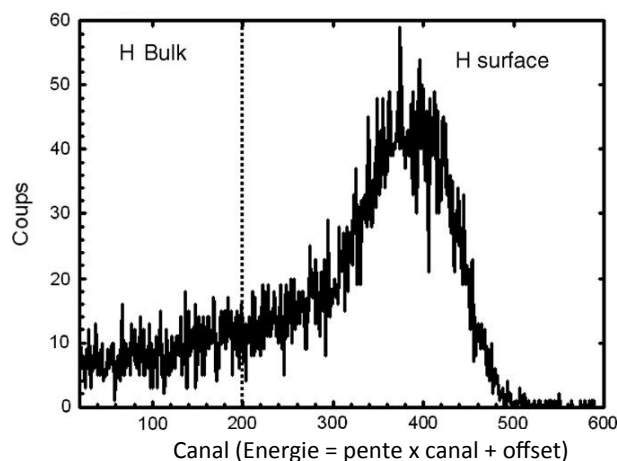


Figure 6- Spectre ERDA du composé  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  [11].

Cependant, la mesure de l'hydrogène à l'aide de l'analyse par recul élastique nécessite une mesure préalable en géométrie RBS car aucune mesure de charge reçue (équivalent au nombre d'ions incidents envoyés sur le matériau) n'est possible en incidence rasante. En incidence normale (géométrie RBS), une partie du détecteur RBS ( $\frac{3}{4}$ ) est occulté avec un écran d'aluminium de manière à conserver un angle solide du détecteur constant au cours des expériences. En effet, une partie des ions rétrodiffusés récoltés sur ce détecteur peut être arrêtée par le porte échantillon mis en géométrie tiltée.

#### III-2.4. Interactions inélastiques

Cette partie aborde le troisième type d'interaction pouvant avoir lieu lors de la collision entre une particule incidente et une cible, à savoir les interactions inélastiques. Comme ces techniques d'analyses n'ont pas été utilisées dans le cadre de nos études mais existent néanmoins dans les méthodes d'analyse usuelles par faisceau d'ions, nous les aborderons de manière superficielle.

Si l'interaction entre un ion incident et la cible a lieu avec un atome léger ( $Z < 15$ ), la barrière coulombienne devient franchissable par effet tunnel. On observe alors des produits de réaction différents des atomes initiaux (réactions nucléaires, réactions atomiques). Ces réactions sont très sensibles à l'isotopie et sont par conséquent très utilisées pour des expériences de traçages isotopiques [12]. L'une des réactions les plus utilisées dans ce cadre est sans aucun doute la réaction avec l'oxygène 18 :



On parle alors de technique NRA (Nuclear Reaction Analysis). La nature et le nombre des particules incidentes (protons  $p$  dans la réaction ci-dessus) sont connus, l'identification et la mesure du nombre de particules  $\alpha$  émises permettent d'identifier et de quantifier les atomes de la cible. Certaines réactions nucléaires émettent des photons  $\gamma$ , leur utilisation correspond à la méthode connue sous le nom de PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission). On recourt à cette méthode pour doser par exemple la teneur en lithium dans les batteries Lithium-ion.

### III-3. Hydratation des pastilles

Afin de déterminer le taux de protons présent dans chacune des pastilles de  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$  (notée par la suite LSZO) obtenues préalablement par les différentes méthodes de frittage, il est nécessaire de charger nos matériaux en hydrogène. Pour cela, nous avons suivi le protocole expérimental suivant :

- *Recuits thermiques sous vide secondaire pendant 24 heures* : cette étape permet de déshydrater totalement nos échantillons de départ de manière à obtenir un point de référence.
- *Traitements thermiques sous une atmosphère humide (5%  $\text{H}_2\text{O}$  sous argon) pendant 18 heures* : des pastilles hydratées à saturation sont ainsi obtenues.
- *Recuits isochrones à différentes températures (400°-700°) pendant 20 minutes* : il est alors possible de suivre l'évolution de la déshydratation des matériaux.

A la fin de chaque traitement thermique, les pastilles subissent une trempe à la température ambiante : la configuration, c'est à dire la distribution en hydrogène dans le matériau est ainsi figée.

Comme nous nous intéressons à la distribution de l'hydrogène de la surface vers l'intérieur du bulk, les pastilles ont été découpées le long de l'épaisseur. Les techniques par faisceau d'ions sont très sensibles à l'état de surface du matériau [13]. En effet, si l'échantillon possède une surface non lisse (et donc avec des rugosités), lorsque les ions incidents entrent en collision avec la cible et plus exactement en différents points de surface de l'échantillon, la particule émise peut alors retraverser une partie de l'échantillon avant d'être récoltée soit sur le détecteur RBS (particule alpha rétrodiffusée) ou sur le détecteur ERDA (proton de recul). L'énergie de la particule émise sera donc plus faible suite à la perte d'énergie lors de la traversée dans la matière. En conséquence le signal obtenu sur le spectre RBS ne correspond plus vraiment à des marches bien définies (voir Figure 7). De la même manière, des surconcentrations d'hydrogène peuvent être observées. Pour palier à ces difficultés, un polissage final très fin à l'aide d'un solvant anhydre a été effectué avant chaque analyse. Afin d'établir un profil le plus représentatif possible de l'hydrogène présent dans le volume du matériau : **(i)** les spectres ERDA présentés seront normalisés par rapport à l'échantillon sec et à la charge reçue sur l'échantillon (c'est-à-dire le nombre d'ions incidents envoyés sur la cible) ; **(ii)** les profils en hydrogène obtenus seront normalisés par rapport au profil du zirconium.

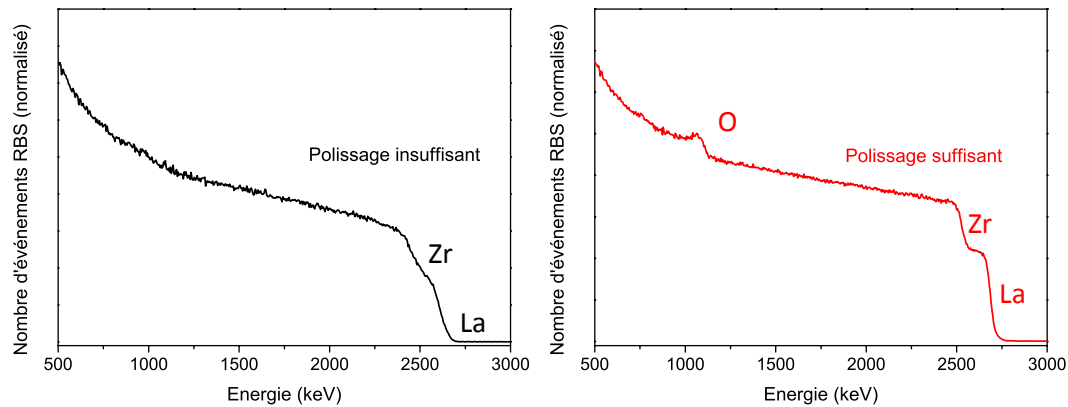


Figure 7- Comparaison des spectres RBS pour un échantillon de LSZO poli grossièrement (courbe noire, à gauche) et un échantillon poli finement (courbe rouge, à droite)

### III-4. Détermination de la teneur globale en hydrogène

#### III-4.1. Conditions d'analyse

Toutes les analyses présentées ont été effectuées sur la voie à 90°. Le faisceau incident est constitué de particules alpha d'énergie 3040 keV. La taille du faisceau incident était typiquement de l'ordre de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Deux géométries ont été utilisées (Figure 8):

- En incidence normale (technique RBS).
- En incidence rasante (techniques RBS et ERDA).

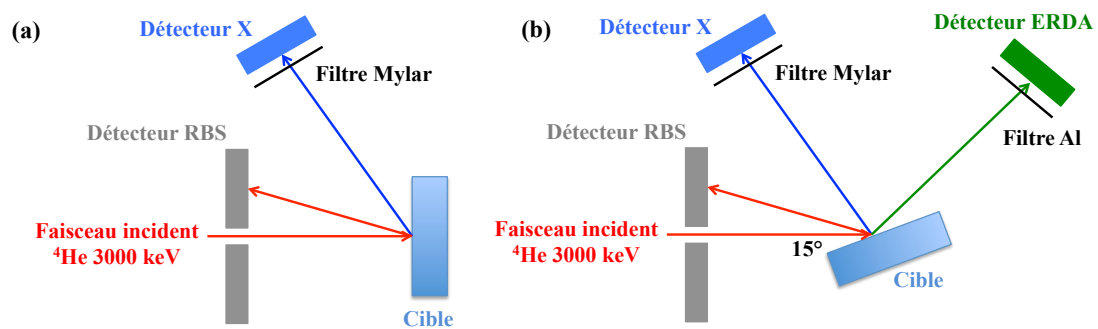


Figure 8- Détecteurs associés aux deux géométries de mesures, (a) en incidence normale et (b) en incidence rasante.



Les analyses par faisceau d'ions ont été effectuées uniquement sur les matériaux synthétisés par co-précipitation. Nous avons tout d'abord vérifié que le Sr incorporé dans les céramiques dopées était bien dispersé dans la matrice  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Cette mesure s'est effectuée en incidence normale avec un faisceau de particules alpha à 3040 keV. Par la suite, les mesures en incidence rasante (avec les mêmes conditions de faisceau) ont permis de quantifier la teneur en protons, d'établir le profil d'hydrogène sur une coupe transverse des pastilles.

### **III-4.2. Analyse des spectres ERDA / RBS / PIXE**

#### **III-4.2.1. Obtention des spectres**

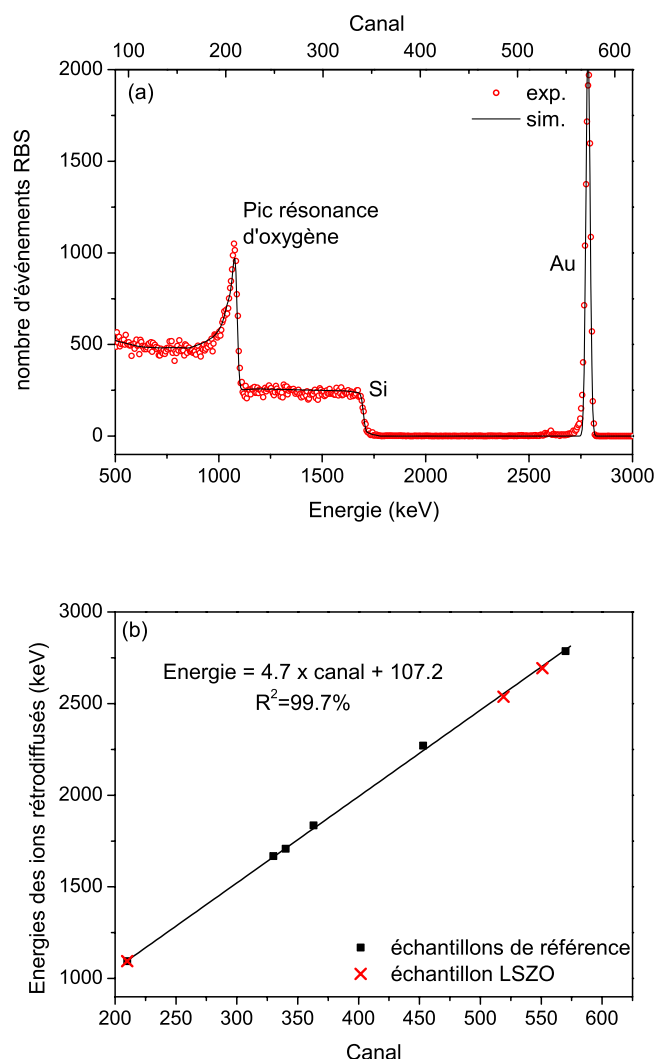
L'analyse des résultats consiste à recouper les informations issues des détecteurs X, RBS et ERDA pour en déduire la composition chimique exacte d'un échantillon, à l'aide de deux logiciels RISMIN [14] et SIMNRA [15]. Le logiciel RISMIN permet d'effectuer le post-traitement des données d'acquisition, enregistrées en mode événementiel. L'extraction des informations provenant de chaque détecteur fournit des cartographies élémentaires. Il est possible de sélectionner des régions d'intérêt sur les cartographies et d'extraire les différents spectres issus de chaque détecteur.

#### **III-4.2.2. Calibration en énergie des détecteurs**

La calibration en énergie des détecteurs est une étape importante du traitement des données car elle permet d'une part de vérifier l'énergie des ions incidents  $E_0$  (alpha de 3040 keV) et d'autre part de convertir un canal en énergie. Ceci permettra par la suite d'identifier l'atome cible qui a été l'objet de la collision et également de remonter à la profondeur de l'interaction.

Le logiciel SIMNRA effectue la simulation de spectres obtenus (RBS et ERDA) en prenant en compte les conditions expérimentales. Plusieurs échantillons de référence ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  et Kapton) ont été analysés. Ces derniers ont été métallisés avec une couche d'or de quelques dizaines de nanomètres afin d'évacuer les charges.

Le spectre RBS du quartz nous a permis de déterminer avec précision l'énergie des ions incidents ( $E_0 = 3040 \pm 20$  keV) et ceci grâce à la résonance de l'oxygène (Figure 9-a). A partir de l'énergie des ions rétrodiffusés (Équation 3), il est possible d'attribuer à chaque élément un canal de détection puis de tracer l'énergie obtenue pour chaque élément en fonction du canal associé, la sensibilité en énergie du détecteur RBS peut ainsi être estimée (Figure 9-b).



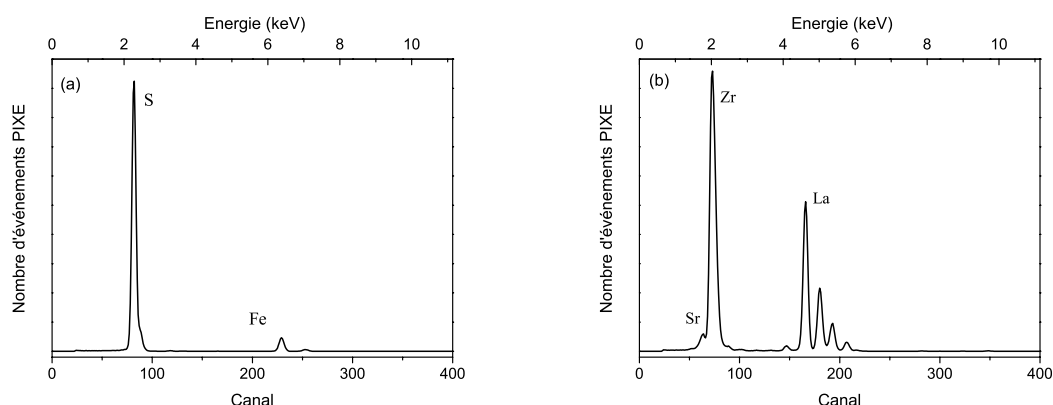
**Figure 9- (a) spectre RBS du quartz  $SiO_2$  métallisé avec une fine couche d'or (b) droite d'étalonnage permettant la conversion des canaux en énergie des spectres RBS obtenue à partir de différents échantillons témoin.**

Chaque canal correspond dans nos études à environ 4.7 keV soit une sensibilité de 9.4 keV. Il ne sera donc pas possible de différencier deux éléments si la différence entre leurs énergies rétrodiffusés est proche de cette valeur. Dans le cas qui nous intéresse, les facteurs cinématiques de Sr et Zr (Tableau 1) sont assez éloignés pour permettre une différenciation en masse des éléments présents dans le composé  $La_{1-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}$ . Toutefois la faible teneur en strontium ne permet pas de visualiser correctement les deux éléments. Dans nos études, la concentration en strontium a été déterminée à partir des spectres PIXE.

**Tableau 1- Facteurs cinématiques  $K$  des éléments constitutifs de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  calculés à l'aide du logiciel Pyrole et énergies des ions rétrodiffusés pour une valeur d'énergie des ions incidents  $E_0 = 3040 \text{ keV}$ ). Compte tenu de la faible teneur en Sr, le pic correspondant n'est pas visible sur le spectre RBS.**

Eléments	Facteur cinématique K	Energie $E_d$ (keV)	Canal détecté
O	0.3625	1102.0	212
Sr	0.8340	2535.4	519
Zr	0.8401	2553.9	520
La	0.8919	2711.3	551

La calibration en énergie du détecteur X a été effectuée à l'aide du spectre de l'échantillon référence :  $\text{FeS}_2$ . Une fois les canaux convertis en énergie, il est possible d'attribuer à chaque raie la position des éléments nous intéressant à savoir La, Sr, et Zr (Figure 10).



**Figure 10- Spectres PIXE des échantillons (a)  $\text{FeS}_2$  et (b) LSZO.**

#### III-4.2.3. Détermination des angles solides des détecteurs RBS et ERDA

Il est possible, en configuration RBS de mesurer le nombre d'ions incidents rétrodiffusés  $N_{\text{RBS}}$  (Équation 8) :

$$N_{\text{RBS}} = N_f \sum N_i \sigma_i \Omega_{\text{RBS}} \quad \text{Équation 8-}$$

Avec

- $N_f = \phi t = \frac{It}{qe} = \frac{Q}{qe}$ , où  $N_f$  est le nombre de particules incidentes,  $\phi$  le flux de particules incidentes,  $q$  l'état de charge du faisceau,  $e$  la charge d'un électron,  $t$  le temps et  $Q$  la charge dans la cible (soit  $It$  le courant induit dans la cible par le flux de particules incidentes intégré sur le temps de mesure). Cette valeur est donc connue.
- $\sum N_i \sigma_i = \sum \frac{e S \rho N_{Av}}{A} \sigma_i$  où  $e$  est l'épaisseur traversée,  $S$  la surface,  $\rho$  la densité de la cible,  $N_{Av}$  le nombre d'Avogadro,  $A$  la masse atomique de la cible et  $\sigma_i$  la section efficace de la cible. Cette valeur est aussi connue si la composition de l'échantillon est connue (analyses des échantillons témoins).
- $N_{RBS}$  est le nombre de particules compté par le détecteur RBS.
- $\Omega_{RBS}$  est l'angle solide défini par la surface active du détecteur RBS. Il correspond à un cône dont le sommet est la tâche du faisceau sur la cible et dont la base est la surface du détecteur. Cet angle solide est constant au cours des expériences et est identique pour le montage soit en incidence normale ou rasante. Chaque témoin nous donne un  $\Omega_{RBS}$ , la moyenne de ces  $\Omega_{RBS}$  est utilisée par la suite des dépouillements ( $\Omega_{RBS} \simeq 14.7$  mSr).

Pour obtenir l'angle solide du détecteur ERDA ( $\Omega_{ERDA}$ ), on se place en incidence rasante sur l'échantillon Kapton et on applique la formule :

$$N_{ERDA} = N_f N_H \sigma_H \Omega_{ERDA} \quad \text{Équation 9-}$$

où l'on connaît  $N_f$ ,  $N_H \sigma_H$  du témoin et  $N_{ERDA}$  (nombre de particules reçues par le détecteur ERDA).

Dans la suite des dépouillements, on va chercher à connaître la composition chimique de notre échantillon. Pour cela, on va procéder par des allers retours entre les spectres RBS, PIXE et ERDA. Sur le spectre RBS, on va ajuster le ratio entre les atomes lourds (La Zr et O) et en déduire  $N_{RBS}$ . Ceci nous donnera accès à  $N_{ERDA}$  qui permet d'ajuster le taux d'hydrogène dans notre matériau. Le spectre PIXE nous permet de déduire la concentration en strontium dans notre matériau. La composition chimique de la cible ayant changé, on retourne sur le spectre RBS avec cette nouvelle composition, on recalcule le  $N_{RBS}$ , nous en déduisons un nouvel  $N_{ERDA}$  permettant de modifier le taux d'hydrogène. On itère ces opérations jusqu'à l'obtention d'un  $N_{ERDA}$  fixe. A ce moment là, on a obtenu la composition chimique de la phase à étudier.

Une seconde méthode d'analyse, moins chronophage, consiste à dépouiller le spectre ERDA sans simulation SIMNRA. Après vérification des valeurs obtenues sur un échantillon, c'est la méthode de dépouillement qui a été retenue.

Comme mentionné précédemment, la notion de pouvoir d'arrêt est une fois de plus essentielle. En effet, l'ion incident va pénétrer plus ou moins profondément dans l'échantillon cible avant d'entrer en collision avec un atome d'hydrogène. En fonction de la profondeur d'interaction, la particule alpha est ralentie puis est plus ou moins déviée en fonction de la densité électronique de la cible. Lors de la collision entre un ion incident et un proton de la cible, une partie de l'énergie de l'ion incident est transmise au proton qui est éjecté ( $E_2$ ). L'énergie détectée du proton sur le détecteur ERDA est alors égale à l'énergie issue du transfert pendant l'interaction ( $E_4$ ) à laquelle on soustrait les pertes d'énergie  $E_{out}$  (trajet de la particule dans la matière pour sortir de la cible) et  $E_{Al}$  (trajet de la particule dans le filtre en aluminium). La Figure 11 reporte les énergies des protons le long de leurs parcours.

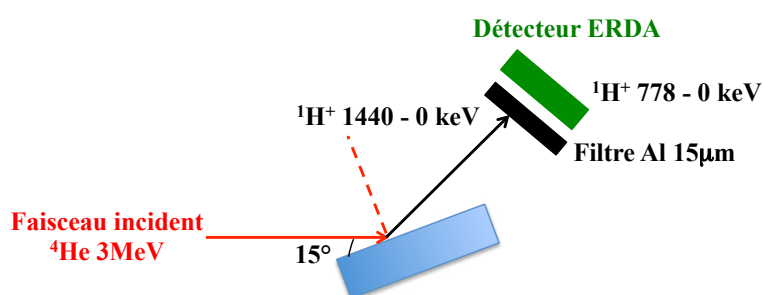


Figure 11 Energies des protons de recul au cours de leurs parcours.

Le calcul de la teneur en hydrogène à l'aide des spectres ERDA sera détaillé dans la section présentant les teneurs en hydrogène.

### III-4.3. Composition élémentaire de la surface des échantillons

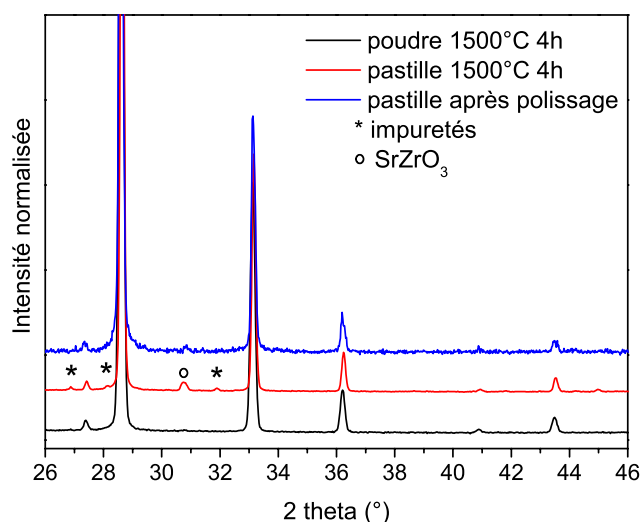
Nous avons évoqué au chapitre II, les différentes techniques de frittage permettant d'obtenir des pastilles plus ou moins denses du matériau LSZO (pressage uniaxial UP, pressage à chaud HP et frittage flash SPS). Le Tableau 2 rappelle les compacités obtenues ainsi que les décompositions de phases observées par diffraction des rayons X. Au vue de ces résultats, seules les pastilles densifiées par un frittage flash (SPS) ont été chargées en hydrogène.

**Tableau 2- Compacités et analyses structurales des pastilles obtenues en fonction de la méthode de frittage utilisée.**

Frittage	Recuit thermique	Compacité	Phases majoritaires obtenues
UP	800°C	46.6%	LSZO structure pyrochlore désordonnée
UP	1500°C	62.3%	LSZO + SrZrO <sub>3</sub> + phase non identifiée
HP	700°C	61%	LSZO structure pyrochlore désordonnée
HP	1500°C	77.8%	LSZO + SrZrO <sub>3</sub> + phase non identifiée
SPS-1200°C	800°C	73.1%	LSZO structure pyrochlore ordonnée
SPS-1500°C	800°C	95.6%	LSZO structure pyrochlore ordonnée
SPS-1600°C	800°C	96.0%	LSZO structure pyrochlore ordonnée
SPS-1700°C	800°C	96.4%	LSZO structure pyrochlore ordonnée

### III-4.3.1. Observation de la décomposition de surface

Des spectres RBS en incidence normale ont été enregistrés sur une pastille obtenue par pressage uniaxial puis ayant subi un recuit thermique à 1500°C afin de compléter la densification (notation utilisée UP-1500°C). Ces analyses ont été réalisées avant et après polissage de la surface de la pastille. En effet, comme le rappelle la Figure 12, après un polissage de quelques micromètres, seule la phase pyrochlore initiale est observée par diffraction des rayons X.



**Figure 12- Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus avant et après le polissage de la surface d'une pastille LSZO-UP1500°C comparés au diagramme de la poudre LSZO recuite à 1500°C.**

Les spectres RBS, présentés sur la Figure 13 montre une composition différente avant et après polissage. Il apparait clairement que la composition élémentaire en surface de la pastille avant le polissage est plus riche en Sr qu'en Zr. Le Tableau 3 donne les compositions atomiques obtenues après simulations des spectres RBS. Après le polissage de la surface, nous retrouvons une composition élémentaire est plus proche de la composition nominale de LSZO.

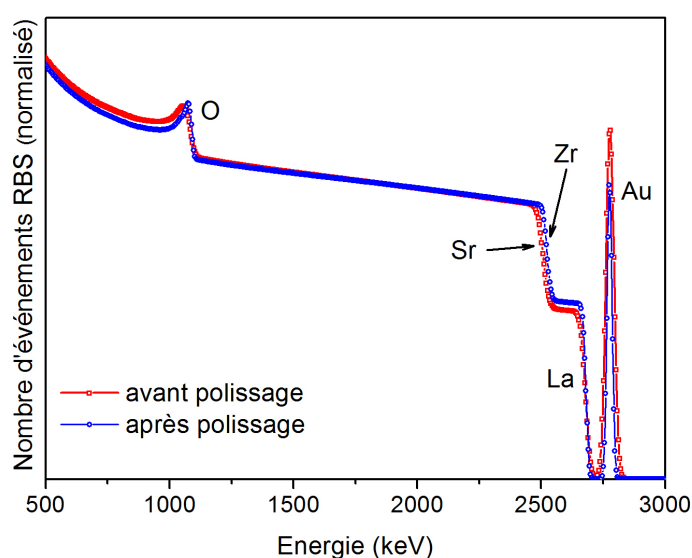
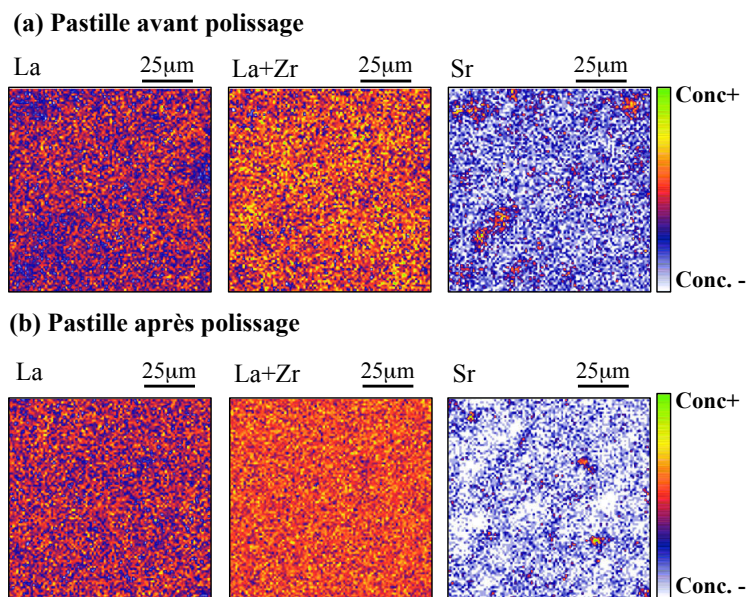


Figure 13- Spectres RBS d'une pastille UP recuite à 1500°C avant et après polissage.

Tableau 3- Compositions élémentaires obtenues après simulation des spectres RBS sur une pastille UP recuite à 1500°C avant et après polissage de la surface comparées à la composition de la poudre LSZO recuite à 1500°C.

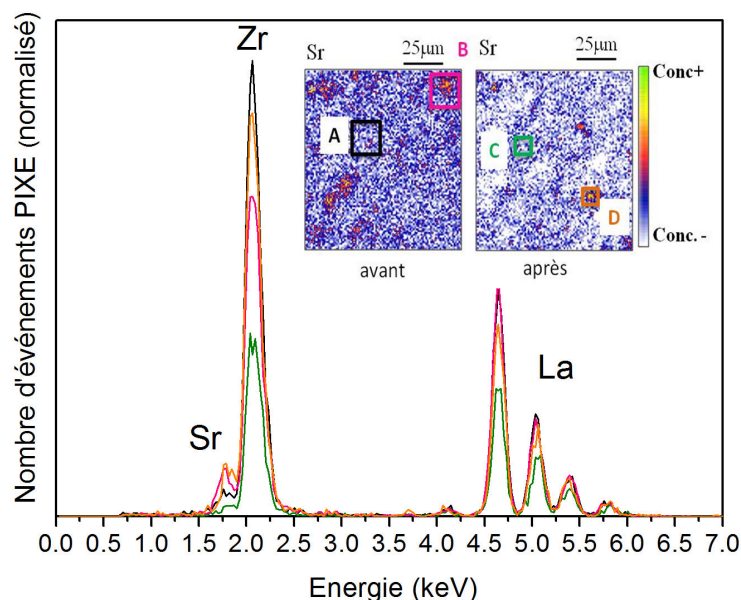
Echantillon	% at. (La)	% at. (Sr)	% at. (Zr)	% at. (O)
Poudre compactée*	17.77	0.46	18.22	63.55
UP-1500 avant polissage	12.73	7.70	8.46	71.11
UP-1500 après polissage	16.87	0.47	17.97	64.67

Les signaux provenant des différents détecteurs (RBS, ERDA et détecteur X) sont corrélés à la position du faisceau d'ions sur l'échantillon et au nombre d'ions incidents envoyés sur l'échantillon (charge reçue). Le logiciel RISMIN permet de construire des cartographies élémentaires bidimensionnelles de la zone étudiée [14]. Il est ainsi possible de comparer les différentes cartographies associées à un élément donné. Les cartographies des éléments La, Zr et Sr avant et après le polissage de la pastille UP-1500°C sont présentées sur la Figure 14. Les cartographies du Sr montrent clairement une diminution de la teneur globale en Sr après le polissage. Néanmoins des disparités en Sr sont encore observées après le polissage.



**Figure 14** Cartographies élémentaires extraites des spectres RBS et PIXE de la pastille UP-1500°C (a) avant et (b) après le polissage.

A titre d'exemple, la Figure 15 compare les spectres PIXE normalisés issues de deux régions des cartographies globales en Sr. Les concentrations en Sr et Zr changent drastiquement.



**Figure 15** Comparaison des spectres PIXE obtenus sur deux régions distinctes pour la pastille UP-1500°C avant et après polissage. En inset, les zones correspondantes aux spectres PIXE.



La même démarche a été réalisée sur une coupe transverse de la pastille afin de visualiser la distribution du Sr dans le volume du matériau (Figure 16). Une hétérogénéité de la répartition en strontium est également visible.

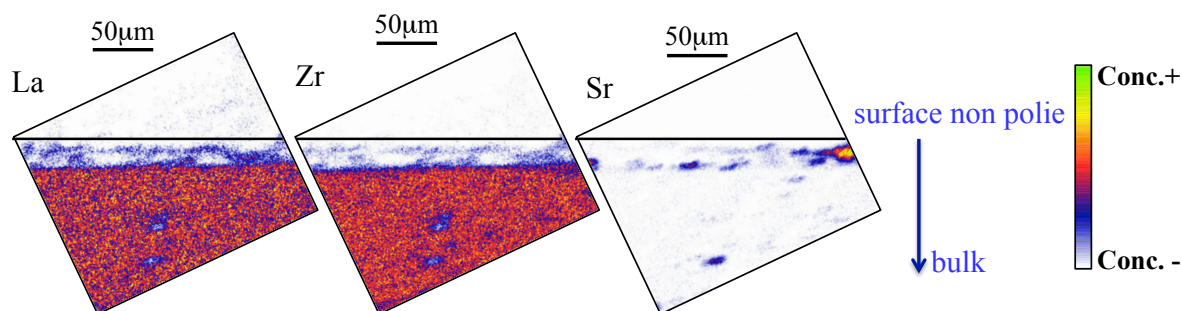


Figure 16 Cartographies élémentaires extraites des spectres RBS et PIXE sur la section d'une coupe transverse de la pastille UP-1500°C (de la surface non polie vers le bulk).

#### III-4.3.2. Composition élémentaire des pastilles hydratées

Le spectre RBS se construit en fonction du nombre d'éléments constituant la cible ainsi que de leur proportion. Si un changement de composition a lieu pendant l'étape d'hydratation (introduction d'une quantité d'eau importante en surface - hydrolyse), le signal RBS correspondant aux éléments lourds (La et Zr) serait dégradé : observation de marches arrondies) et / ou une ségrégation de certains éléments engendrant des surconcentrations locales visibles à l'aide de ce type d'analyse. Aucun spectre RBS n'a mis en évidence de tels phénomènes. Un exemple de spectre RBS simulé comparé au spectre expérimental est présenté sur la Figure 17.

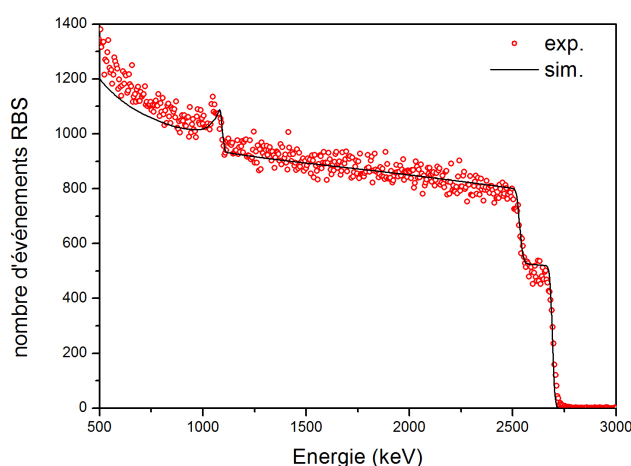


Figure 17- Spectre RBS en incidence rasante du composé  $La_{1.95}Sr_{0.05}Zr_2O_{6.975}$ .

Les compositions atomiques, obtenues à partir des analyses des spectres RBS, sont listées dans le Tableau 4. De par son mécanisme, la technique RBS ne permet pas d'identifier les atomes plus légers en masse atomique que la particule incidente. C'est pourquoi seule la composition des éléments lourds est indiquée dans le tableau. Les résultats obtenus montrent que les compositions de surface des échantillons varient très peu comparées au résultat sur la poudre compactée.

**Tableau 4- Récapitulatif des compositions élémentaires obtenues après simulation des spectres RBS sur chaque échantillon hydraté.**

Frittage	Composition élémentaire
Poudre compactée	$\text{La}_{1.949}\text{Sr}_{0.049}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$
SPS-1200	$\text{La}_{1.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Zr}_2\text{O}_{6.977}$
SPS-1500	$\text{La}_{1.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Zr}_2\text{O}_{6.972}$
SPS-1600	$\text{La}_{1.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Zr}_2\text{O}_{6.977}$
SPS-1700	$\text{La}_{1.950}\text{Sr}_{0.050}\text{Zr}_2\text{O}_{6.974}$

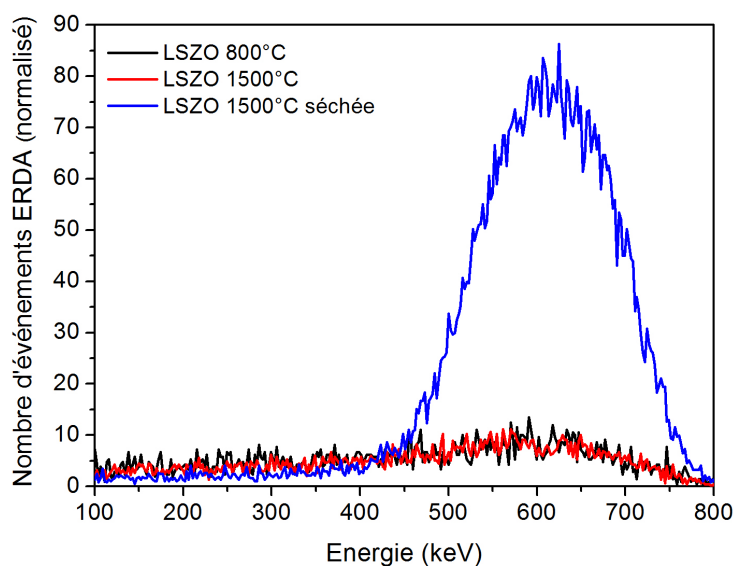
#### III-4.4. Détermination de la teneur globale en hydrogène

##### III-4.4.1. Comportement du matériau anhydre

Pour étudier l'hydratation des composés et l'incorporation des protons dans les céramiques pyrochlores, il est nécessaire de connaître le comportement du matériau anhydre. Pour ce faire, de la poudre issue des matériaux tels que synthétisés (800°C ou 1500°C) a été compactée à l'aide d'une pression uniaxiale. La Figure 18 compare les spectres ERDA de ces pastilles ainsi que celui du matériau de structure pyrochlore recuit à 600°C (composé considéré comme anhydre). Les facteurs appliqués pour normaliser les résultats sont répertoriés dans le Tableau 5. Ces facteurs prennent en compte les fluctuations de courant et / ou de temps d'acquisition différent. L'échantillon séché nous servira par la suite de référence pour délimiter la zone correspondant à une hydratation de surface résiduelle.

**Tableau 5- récapitulatif des facteurs de normalisation obtenus à partir des spectres RBS.**

LSZO-1500°C séchée	LSZO-1500°C	LSZO-800°C
1.00	1.13	0.78



**Figure 18- Spectres ERDA des échantillons compactés à partir des poudres telles que synthétisées (800°C ou 1500°C) et d'une pastille de structure pyrochlore séchée.**

Un signal plus ou moins important est observé entre 400 et 800 keV (intervalle de profondeur d'interaction 0-0.28 $\mu$ m), correspondant à des protons de surface. Ceux-ci peuvent provenir de l'humidité ambiante ou plus probablement de l'utilisation de quelques  $\mu$ L d'éthanol lors de l'étape de polissage, indispensable pour avoir une surface lisse. Par la suite, nous excluons cette région afin de ne tenir compte que des protons incorporés dans le volume du matériau. Au vu des spectres ERDA normalisés par rapport à la charge reçue, nous nous apercevons que les matériaux de départ LSZO-800°C et LSZO-1500°C (issus respectivement des recuits à 800°C ou 1500°C) ne sont pas hydratés.

#### III-4.4.2. Teneur en hydrogène dans les composés LSZO

Seules les pastilles frittées par SPS ont été étudiées par microsonde nucléaire, nous noterons ces compositions par la suite par SPS-T (T = température du frittage SPS). Deux compacités seront comparées (76% et 95%). Comme nous allons le voir, le calcul de la teneur en hydrogène dans les composés LSZO n'est pas trivial. Nous détaillerons le calcul pour une seule composition.

- Simulations

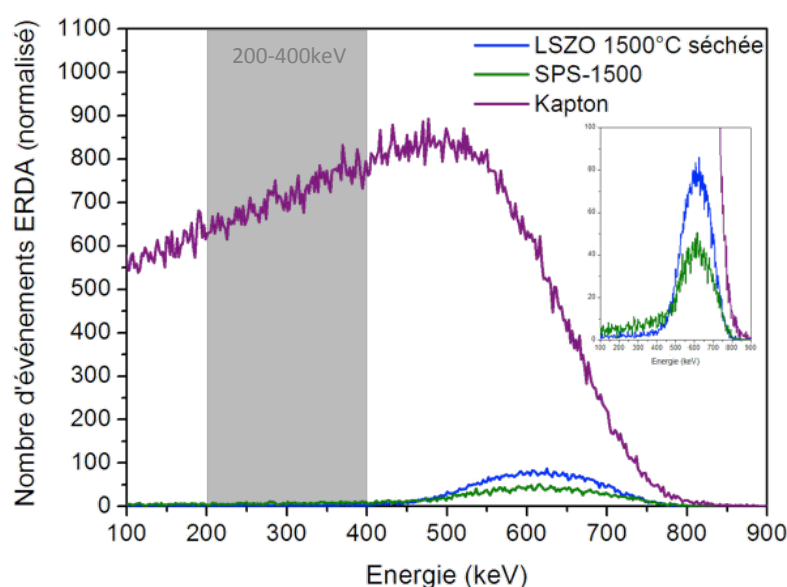
A partir des simulations réalisées à l'aide du logiciel SIMNRA [15] des spectres du Kapton en incidence normale et en incidence rasante, on estime à la fois les nombres d'ions rétrodiffusés (spectre RBS) et le nombre de protons de recul (spectre ERDA). La charge reçue par l'échantillon est mesurée à l'aide d'une cage de Faraday et correspond au nombre d'ions incidents envoyés sur la cible. Cette mesure n'est représentative qu'en géométrie

classique et devient absurde en géométrie tiltée. C'est la raison pour laquelle la détermination du nombre de protons n'est pas directe. Le Tableau 6 rassemble les résultats issus des simulations. Les valeurs en bleu correspondent aux calculs effectués à partir des Équation 8 et Équation 9. A partir des angles solides (constants au cours des expériences) et du nombre d'ions rétrodiffusés obtenu à partir de la simulation du spectre RBS en incidence rasante, le nombre de protons peut être calculé ainsi que la charge reçue par l'échantillon.

**Tableau 6- Calcul indirect de la charge reçue lors d'une analyse en incidence rasante. Les valeurs notées en bleu correspondent aux données issues des simulations à l'aide du logiciel SIMNRA et de la charge mesurée.**

	Incidence normale	Incidence rasante	
Echantillon	Kapton	Kapton	SPS-1500 (LSZO)
Charge mesurée (C)	1.016	1.194	2.523
$N_{RBS}$	$9.378 \cdot 10^{10}$	$1.102 \cdot 10^{11}$	$2.329 \cdot 10^{11}$
$\Omega_{RBS}$ (Sr)	0.0147	$\Rightarrow$ 0.0147	$\Rightarrow$ 0.0147
$N_{ERDA}$	non mesuré	$1.043 \cdot 10^{11}$	$2.204 \cdot 10^{11}$
$\Omega_{ERDA}$ (Sr)	non mesuré	0.0195	$\Rightarrow$ 0.0195

La prise de protons dans le volume du matériau est clairement observée en comparant le spectre ERDA enregistré sur la pastille SPS-1500 et le spectre de la pastille LSZO-1500°C séchée (Figure 19).



**Figure 19- Spectres ERDA du Kapton et des pastilles LSZO-1500°C séchée et SPS-1500. La zone grisée correspond à la région choisie pour calculer la teneur en hydrogène dans le volume des céramiques protoniques.**

- Masse d'hydrogène

Soit  $M_H$  la masse d'hydrogène présente dans un volume donné, exprimé en  $\text{g.cm}^{-2}$ . Pour bien conceptualiser les unités employées, le plus simple est de représenter le volume sondé par de petits cylindres dont la base fait  $1 \text{ cm}^2$  et la hauteur correspond à l'épaisseur analysée  $\delta$ . Il existe alors une relation de proportionnalité entre le nombre d'événements détectés sur le détecteur ERDA ( $N_{evts}$ ) dans un volume donné et sa masse  $M_H$ , cette relation s'écrit pour le Kapton:

$$N_{evts}(Kapton) = K \times N_{RBS}(Kapton) \times M_H(Kapton) \quad \text{Équation 10-}$$

avec  $K$  une constante de proportionnalité incluant les contributions globales des sections efficaces et l'angle solide de la détection ERDA.

Le nombre d'événements  $N_{evts}$  représente l'intégrale du nombre d'événements mesurés dans une région en énergie donnée sur le spectre ERDA (200-400keV) pour un échantillon donné. Cette région exclut par conséquent le nombre de protons pouvant venir d'une contamination de surface.

- Calcul du nombre de protons

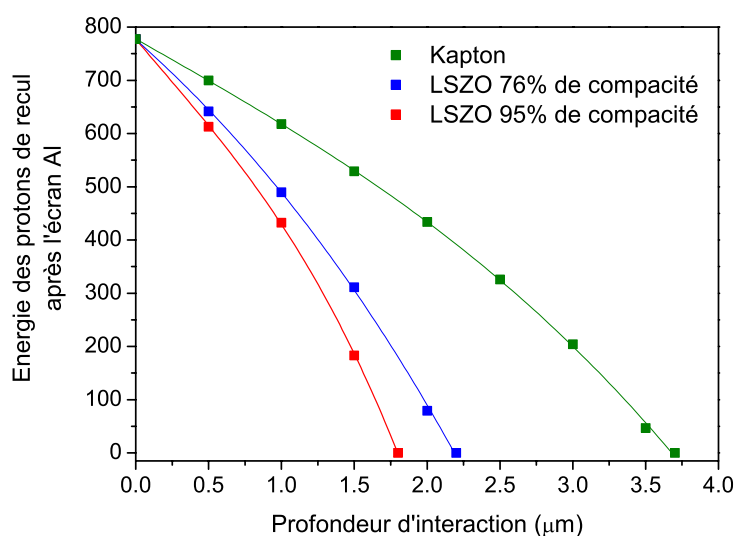
La teneur en hydrogène dans un échantillon LSZO s'écrit:

$$M_H(LSZO) = \frac{N_{evts}(LSZO)}{[K \times N_{RBS}(LSZO)]} \quad \text{Équation 11-}$$

La conversion de la masse d'hydrogène  $M_H$  (LSZO) présente dans la zone analysée, exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ , à une concentration  $[H]$  exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$  est effectuée en tenant compte de l'épaisseur analysée compte tenu du ralentissement des ions dans les cibles considérées. Pour cela, le logiciel PYROLE développé au CEA a été utilisé. Il est possible de calculer l'énergie des protons détectés en fonction de la profondeur d'interaction (Figure 20). A titre d'exemple, le Tableau 7 donne les énergies des particules en fonction de la profondeur d'interaction hélion / proton et de la densité du matériaux (Kapton et échantillons LSZO de différentes densités). Il apparaît clairement que le faisceau d'ions pénètre davantage dans le Kapton que dans nos échantillons. En effet, la densité du Kapton ( $1.42 \text{ g.cm}^{-3}$ ) étant plus faible que la densité du matériau analysé ( $6.02 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le matériau dense  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), un proton peut être par conséquent détecté beaucoup plus profondément dans le Kapton que dans les échantillons analysés. Il sera donc nécessaire de ramener les résultats à un même volume analysé soit à une même profondeur d'analyse  $\delta$ .

**Tableau 7- Energies des particules en fonction de la profondeur d'interaction helion / proton pour le Kapton (densité 1.42 g.cm<sup>-3</sup>). (cf Figure 11)**

Profondeur d'interaction (μm)	Energie des hélions avant le choc	Energie transmise au proton lors du choc	Energie du proton à la surface de l'échantillon	Energie du proton au niveau du détecteur ERDA
	$E_1$ (keV)	$E_2$ (keV)	$E_3 = E_2 - E_{out}$ (keV)	$E_4 = E_3 - E_{Al}$ (keV)
0	3000	1439	1439	778
0.5	2921	1401	1388	700
1	2842	1363	1335	618
1.5	2761	1325	1282	529
2	2678	1285	1227	434
2.5	2594	1245	1170	326
3	2509	1204	1112	204
3.5	2421	1162	1051	468
4	2332	1119	988	0



**Figure 20- Energies des protons détectés ( $E_4$ ) en fonction de la profondeur d'interaction.**

Il faut noter que du fait de l'incidence rasante, la profondeur d'analyse est plus faible d'un facteur  $\sin(15^\circ)$  que l'épaisseur de matière sondée soit environ 0.26. Par conséquent la profondeur d'analyse maximale pour le composé LSZO sera de 0.64 μm. Cette profondeur augmente lorsque la densité du matériau diminue.

A partir de la région en énergie considérée (200-400keV) et en se basant sur les données extraites du logiciel Pyrole (tracées sur la Figure 20), nous pouvons remonter à l'épaisseur analysée  $\delta$  pour chaque échantillon et donc à la concentration en hydrogène correspondante (Tableau 8).

**Tableau 8- Epaisseurs analysées  $\delta$  calculées à l'aide du logiciel Pyrole pour une énergie des protons de recul ( $E_d$ ) comprise dans l'intervalle 200-400keV.**

Echantillon	Compacité	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Epaisseur analysée $\delta$ (μm)
Kapton	100%	1.42	0.211
SPS-1200	76.0%	4.58	0.126
SPS-1500	95.6%	5.75	0.102
SPS-1600	96.0%	5.78	0.105
SPS-1700	96.4%	5.80	0.107

La masse d'hydrogène  $M_H$  est ensuite rapportée à la quantité stoechiométrique  $y$  correspondant au nombre de lacunes introduites dans le matériau de formule  $La_{2-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}H_y$  (en théorie  $y = x$ ).

$$y = \frac{M_H(LSZO)}{\rho_{LSZO} \times p_{analyse}} \times \frac{M_{LSZO}}{M_H} \quad \text{Équation 12-}$$

avec  $M_{LSZO}$  et  $M_H$  les masses molaires respectives de  $La_{1.95}Sr_{0.05}Zr_2O_{6.975}$  (LSZO) et H.

Le Tableau 9 donne les teneurs en hydrogène obtenues pour différentes pastilles de LSZO frittées par SPS. Ces concentrations sont en parfait accord avec le nombre de lacunes d'oxygène introduites lors de la synthèse ( $x = 0.05$  en Sr). La pastille la moins dense (SPS-1200) présente une teneur en hydrogène plus importante. Cet excès de protons peut s'expliquer par la présence de porosité ouverte dans la structure et par conséquent par une adsorption d'hydrogène sur la surface interne. Quelque soit la température de frittage des pastilles SPS, les concentrations en hydrogène incorporé dans la structure restent identiques. Les teneurs en hydrogène calculées sont en parfait accord avec le nombre de lacunes en oxygène susceptibles d'être remplies. Il est donc possible de remplir complètement les sites vacants en oxygène créés lors du dopage du matériau  $La_{2-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $x=0.05$ ). Ce n'était pas le cas du pyrochlore  $Sm_{1.92}Ca_{0.08}Sn_2O_{7-\delta}$  (63%) synthétisé par la méthode solide-solide [16]. Pour les matériaux de structure pérovskite, les taux de remplissage en hydrogène se trouvent entre 83% et 97% selon la méthode de synthèse utilisée [17,18]. Plusieurs facteurs sont proposés pour expliquer l'incapacité d'atteindre le niveau complet de remplissage dans les pérovskites : la ségrégation de dopant, la symétrie de la structure ou encore les effets de microstructure [18,19].

**Tableau 9- Récapitulatif des compositions élémentaires obtenues après simulation des spectres RBS sur chaque échantillon hydraté.**

	<b>Epaisseur analysée <math>\delta</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>M_H</math> (<math>\text{g.cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Masse (ppm)</b>	<b>y</b>
théorie	-	-	90	0.050
SPS-1200	0.126	$8.35 \cdot 10^{-9}$	109	0.062
SPS-1500	0.102	$5.30 \cdot 10^{-9}$	85	0.048
SPS-1600	0.105	$5.10 \cdot 10^{-9}$	83	0.047
SPS-1700	0.107	$5.08 \cdot 10^{-9}$	82	0.048

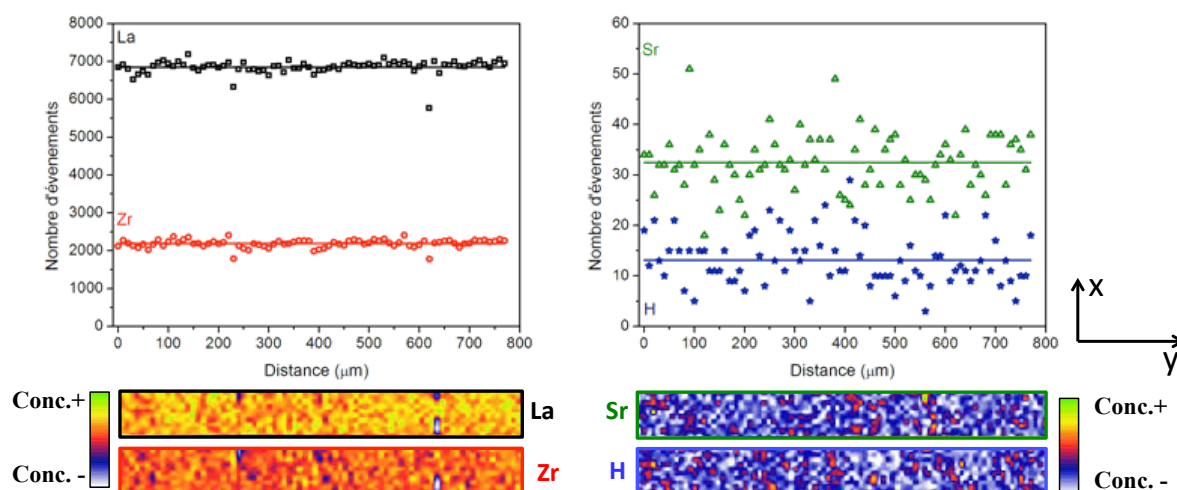
### III-5. Profilométrie en hydrogène

Au delà de calculer la teneur globale en hydrogène contenu dans des céramiques, les analyses par faisceau d'ion permettent de tracer des cartographies élémentaires correspondant à la matrice de la cible. En incidence rasante, un balayage de  $50 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  (soit des tailles de cartographies de  $193 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ ). Notre attention sera portée dans cette partie sur le profil en hydrogène obtenu dans le cas des pastilles frittées SPS-1200 et SP-1500. Par ailleurs, les profils obtenus après différents recuits sous vide ( $400$  à  $700^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes) ont permis de calculer un coefficient de diffusion apparent.

#### III-5.1. Comparaison des profils en hydrogène en fonction de la compacité

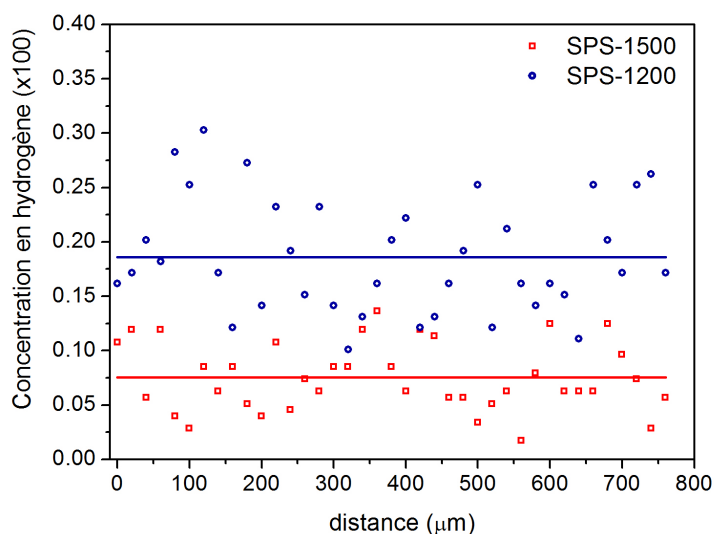
A partir d'une cartographie élémentaire, il est possible de projeter le nombre d'évènements associés à l'élément considéré sur un axe donné et ainsi tracer un profil de cet élément le long de cet axe. Un exemple de profil de concentration des protons dans une céramique chargée en hydrogène est représenté sur la Figure 21. Bien que le nombre d'évènements associés à un élément soit proportionnel à la concentration de cet atome dans la matrice, ces derniers ne peuvent pas être comparés compte tenu des sections efficaces différentes (Équation 6). Bien que les distribution des atomes La et Zr sont presque homogènes dans ces cartographies, les atomes Sr et H présentent beaucoup de fluctuation. On remarque que ces points de surconcentration d'hydrogène ne correspondent pas à des régions avec plus de Sr.





**Figure 21- Profils du La, Zr, Sr et H projetés sur l'axe Y et les cartographies élémentaires associées extraites des spectres RBS et PIXE de la pastille SPS-1500.**

Le profil en hydrogène peut être converti en concentration, par conversion du nombre d'événements associés aux protons de reculs mesurés (via l'Équation 11). Comme le montre la Figure 22, la teneur en hydrogène calculée pour la pastille SPS-1200 est plus importante que pour la pastille plus dense (SPS-1500). Comme évoqué précédemment (Tableau 9), la présence de porosité ouverte (20% de porosité supplémentaire) peut expliquer cette différence de concentration. La même observation a été reportée pour le composé  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  par Slodczyk et al. [20]. De plus, une dispersion des données est observée pour la pastille SPS-1200. Cette dispersion est sans doute liée à une rugosité de surface créée par les porosités (parcours des ions incidents différents selon les régions présentant une porosité). Les techniques par faisceau d'ions étant extrêmement sensibles à l'état de surface des matériaux (extérieur et intérieur), seuls des échantillons denses peuvent être étudiés. Par la suite, les études de désorption se feront sur la pastille frittée à 1500°C.



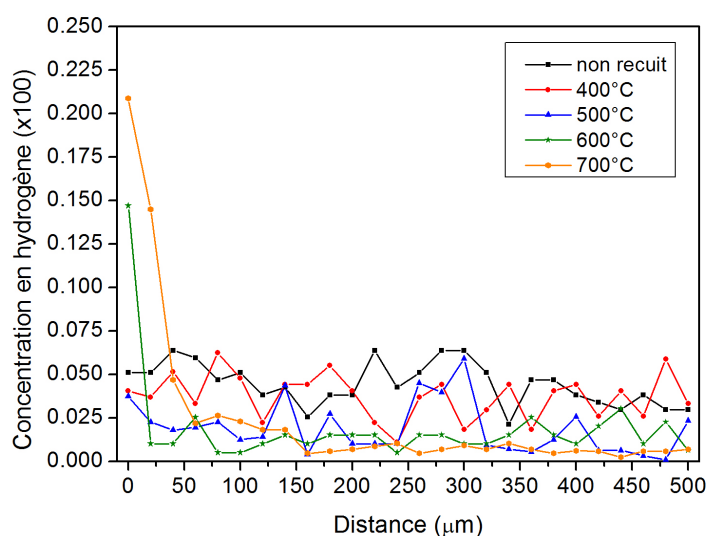
**Figure 22- Profils de concentration en hydrogène projetés sur l'axe Y des pastilles SPS-1500 et SPS-1200, la concentration moyenne est indiquée par une droite.**

### III-5.2. Comparaison des profils en hydrogène en fonction des recuits

Le Tableau 10 reporte les concentrations d'hydrogène en fonction des températures de recuit. On observe bien une déshydratation du matériau en fonction de la température de recuit sous vide. La Figure 23 présente l'évolution des profils en hydrogène. Pour les températures de 400°C et 500°C, une répartition homogène de la quantité d'hydrogène dans le matériau est observée. A partir de 600°C, des surconcentrations en hydrogène sont observées en surface des pastilles, tandis que les teneurs dans le volume du matériau continuent à diminuer progressivement avec la température. Malgré tout, la teneur globale en hydrogène diminue. Lors des études en désorption (recuit sous vide), on s'attendrait à avoir des concentrations en hydrogène nulles en surface. Plusieurs lots d'échantillons ont été considérés pour s'assurer de ce résultat étrange, conduisant à chaque fois au même constat. L'hypothèse selon laquelle, le four relarguerai une partie de l'eau évacuée est à exclure compte tenu du recuit sous vide. Il reste l'hypothèse plus probable d'une compétition entre la conduction des ions oxydes et protonique à ces températures. En effet, il est admis que dans le cas de température basse la conductivité des ions oxydes est plus faible que la conduction protonique. A partir de 600°C, les deux mécanismes se mettent en place, on assiste alors à une déshydratation du matériau ne mettant pas en jeu le phénomène de conduction protonique.

**Tableau 10- Concentrations en hydrogène mesurées après différentes températures de recuit sous vide pendant 20 min**

Température de recuit	$T_m$ (g.cm <sup>-2</sup> )	Masse (ppm)	y
Non recuit	$5.30 \cdot 10^{-9}$	85	0.048
400°C	$4.70 \cdot 10^{-9}$	80	0.045
500°C	$2.13 \cdot 10^{-9}$	36	0.020
600°C	$1.60 \cdot 10^{-9}$	27	0.015
700°C	$0.99 \cdot 10^{-9}$	20	0.011

**Figure 23- Profils des concentrations en hydrogène après différentes températures de déshydratation.**

Compte tenu du profil obtenu, il n'a pas été possible de déterminer expérimentalement un coefficient de diffusion de nos matériaux en appliquant la loi de Fick.

### III-6. Résumé et conclusions

Dans ce chapitre, une étude à l'échelle macroscopique par microsonde nucléaire a été réalisée sur le matériau LSZO5 ( $x = 0.05$  en strontium). Un faisceau de particules alpha d'énergie 3 MeV a été utilisé dans deux géométries distinctes.

La première géométrie (incidence normale) a permis de tracer des cartographies élémentaires correspondant aux atomes présents dans nos composés. Il a notamment été mis en évidence une hétérogénéité de la répartition du Sr dans certaines pastilles densifiées par les méthodes de frittage conventionnelles. Sur les échantillons hydratés, aucun phénomène d'hydrolyse n'a été observé pendant les étapes d'hydratation.

En incidence rasante, le technique ERDA a permis de doser la teneur en hydrogène et de tracer les profils en hydrogène. La concentration en hydrogène dépend au premier ordre de la compacité de la pastille. La présence de porosités ouvertes semble être responsable d'un excès de protons dans la composition globale. Dans le cas du frittage SPS, la température de frittage n'influence pas la teneur finale en hydrogène, et les valeurs obtenues sont en parfait accord avec le nombre de lacunes d'oxygène introduit lors du dopage en Sr. Le taux de remplissage en hydrogène semble total, contrairement à ce qui a été observé dans certaines pérovskites.

La concentration atomique en hydrogène diminue lors de recuit en température (400°C-700°C). Ce départ d'hydrogène est homogène lors des recuits à 400°C et 500°C. A partir de 600°C, on observe une surconcentration en surface résultant probablement d'une compétition entre la conduction par voie oxyde et la conduction protonique.

Les analyses par faisceaux d'ions s'avèrent utiles pour mesurer les teneurs en hydrogène dans des céramiques protoniques. Cependant, comme dans le cas des mesures par spectroscopie d'impédance complexe, des compacités importantes sont requises afin de ne pas surestimer la quantité d'hydrogène réellement présente dans une structure.

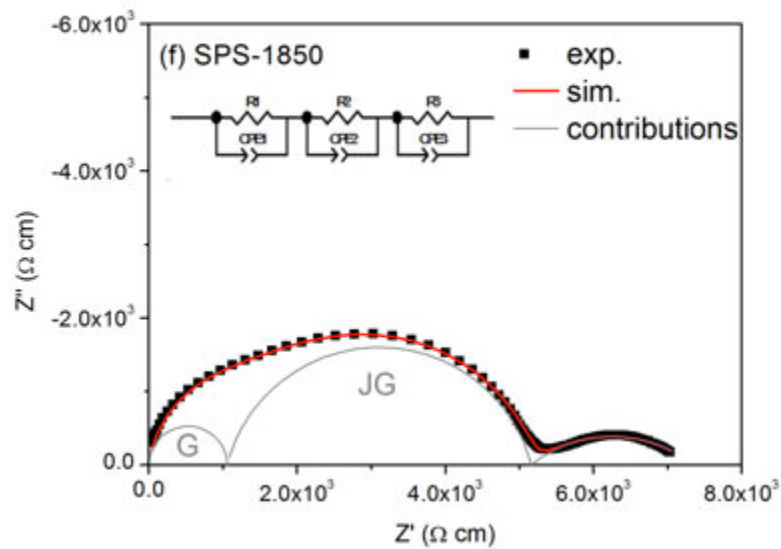
### **III-7. Références bibliographiques**

- [1] Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications, n.d.
- [2] W.K. Chu, J. Mayer, & al., in: Backscattering Spectrosc., Academic Press - New York, 1978.
- [3] G. Revel, P. Berger, Tech. Ing. Méthodes Nucl. Anal. base documentaire : TIB389DUO. (2015).
- [4] Camb. Univ. Press (n.d.).
- [5] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.D. Ashbaugh, J.G. Oder, Z. Lin, B. Dezfouly-Arjomandy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 44 (1990) 260–265.
- [6] B.L. Doyle, P.S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 811–813.
- [7] Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications, 2015.
- [8] H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, J.-P. Gallien, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 181 (2001) 83–86.
- [9] C. Raepsaet, H. Bureau, H. Khodja, C. Aubaud, A. Carraro, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 266 (2008) 1333–1337.
- [10] A.C. Withers, H. Bureau, C. Raepsaet, M.M. Hirschmann, Chem. Geol. 334 (2012) 92–98.
- [11] S. Sorieul, S. Miro, M. Taillades-Jacquín, J. Dailly, F. Mauvy, M.-H. Berger, P. Berger, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 266 (2008) 1430 – 1433.
- [12] J. Monnier, E. Burger, P. Berger, D. Neff, I. Guillot, P. Dillmann, Corros. Sci. 53 (2011) 2468–2473.
- [13] T. Sajavaara, K. Arstila, A. Laakso, J. Keinonen, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 161–163 (2000) 235–239.
- [14] L. Daudin, H. Khodja, J.-P. Gallien, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 210 (2003) 153–158.
- [15] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Max Planck-institut für Plasmaphysik, 1997.
- [16] K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee, Dalton Trans. 40 (2011) 3946–3954.
- [17] I. Ahmed, S.-G. Eriksson, E. Ahlberg, C.S. Knee, P. Berastegui, L.-G. Johansson, H. Rundlöf, M. Karlsson, A. Matic, L. Börjesson, D. Engberg, Solid State Ion. 177 (2006) 1395–1403.
- [18] I. Ahmed, S.-G. Eriksson, E. Ahlberg, C.S. Knee, Solid State Ion. 179 (2008) 1155–1160.
- [19] W. Münch, K.D. Kreuer, S. Adams, G. Seifert, J. Maier, Phase Transit. 68 (1999) 567–586.
- [20] A. Slodczyk, P. Colomban, S. Upasen, F. Grasset, G. André, J. Phys. Chem. Solids 83 (2015) 85–95.

## Chapitre IV

### Caractérisation à l'échelle macroscopique : mesures électriques

---



**Résumé :** Ce chapitre présente les résultats des mesures électrochimiques de plusieurs pastilles denses présentant des microstructures différentes. Une recherche systématique des circuits équivalents simples sera appliquée et les circuits obtenus discutés. Des différences de comportement électrique entre une atmosphère sèche et une atmosphère humide sont observées, permettant de quantifier la conduction protonique des céramiques pyrochlores.



## Sommaire

<b>IV-1. Spectroscopie d'impédance complexe .....</b>	<b>121</b>
IV-1.1. Principe .....	121
IV-1.2. Représentation graphique de l'impédance complexe.....	122
IV-1.3. Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples .....	123
IV-1.4. Signification physique des spectres d'impédance.....	125
IV-1.5. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation .....	126
<b>IV-2. Mesures électriques .....</b>	<b>127</b>
IV-2.1. Montage .....	127
IV-2.2. Protocole de mesure .....	128
<b>IV-3. Résultats expérimentaux.....</b>	<b>128</b>
IV-3.1. Influence de la méthode de synthèse.....	129
IV-3.2. Influence de la concentration et de la nature des cations dopants. ....	133
IV-3.2.1. Concentration .....	133
IV-3.2.2. Nature du dopant.....	135
IV-3.3. Influence du processus de frittage.....	137
IV-3.3.1. Résultats .....	137
IV-3.3.2. Discussion.....	139
<b>IV-4. Le modèle des briques élémentaires (brick layer model) .....</b>	<b>146</b>
IV-4.1. Description du modèle .....	146
IV-4.2. Evolution des formes des diagrammes d'impédance .....	149
IV-4.3. Résultats .....	152
IV-4.3.1. Forme des spectres d'impédance pour les composés LSZO .....	152
IV-4.3.2. Calcul des constantes diélectriques.....	152
IV-4.3.3. Comparaison de la conductivité des grains et des joints de grains .....	153
<b>IV-5. Résumé et conclusions.....</b>	<b>154</b>
<b>IV-6. Références bibliographiques .....</b>	<b>155</b>





## IV-1.Spectroscopie d'impédance complexe

### IV-1.1. Principe

La technique par spectroscopie d'impédance complexe est basée sur la caractérisation de la réponse d'un échantillon à une tension alternative de fréquence variable (de pulsation  $\omega_i=2\pi f_i$ ) et de faible amplitude autour d'un point stationnaire. Il existe deux modes de perturbation : le mode galvanostatique et le mode potentiostatique. En mode galvanostatique, la perturbation appliquée est une perturbation en courant, tandis qu'en mode potentiostatique, il s'agit d'une perturbation en tension. Dans le cadre de ces travaux, nous avons appliqué une perturbation en tension. Une tension d'entrée  $V(\omega)$  sinusoïdale et de faible amplitude est appliquée au système à analyser (Figure 1). Le signal de sortie est alors un courant  $I(\omega)$  alternatif, qui peut être déphasé par rapport au signal d'entrée (phase  $\Phi$ ). L'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un élément de circuit est le rapport entre la tension sinusoïdale  $V(\omega)$  et du courant résultant  $I(\omega)$ .

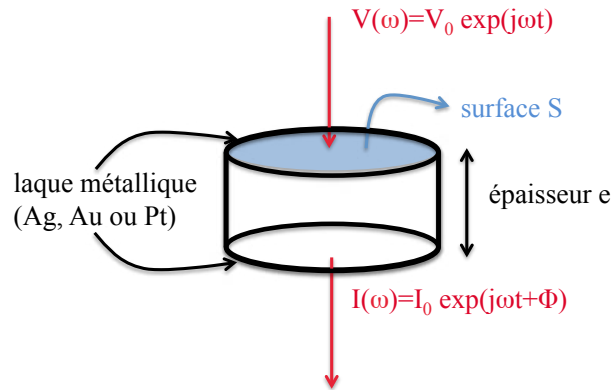


Figure 1- Principe de la spectroscopie d'impédance complexe en mode potentiostatique.

L'impédance électrique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module  $|Z|$  et sa phase  $\Phi$  ou en coordonnées cartésiennes par :

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad \text{Équation 1-}$$

où  $\text{Re}(Z)=Z'$  et  $\text{Im}(Z)=Z''$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance  $Z(\omega)$ . Les relations entre les différentes grandeurs se définissent de la manière suivante :

$$|Z|^2 = \text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z) = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad \text{Équation 2-}$$

$$Z' = |Z| \cos \Phi \quad \text{et} \quad Z'' = |Z| \sin \Phi \quad \text{Équation 3-}$$

La Figure 2 décrit les composantes réelle et imaginaire du vecteur d'impédance dans le plan complexe. Lorsque la pulsation  $\omega$  varie, l'extrémité M du vecteur d'impédance décrit une courbe caractéristique du système étudié.

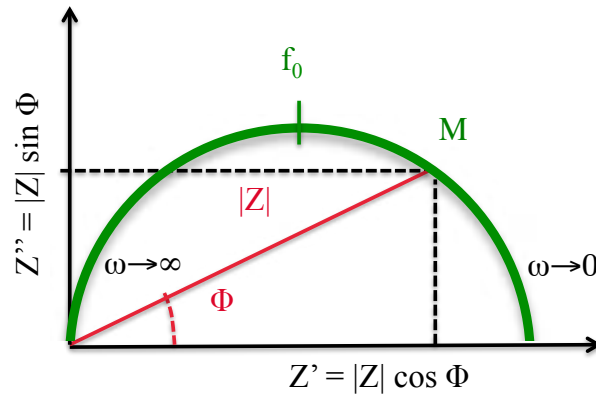


Figure 2- Représentation de Nyquist : composantes réelle ( $Z'$ ) et imaginaire ( $Z''$ ) du vecteur d'impédance dans le plan complexe (exemple d'un circuit  $R // C$ ).

#### IV-1.2. Représentation graphique de l'impédance complexe

Pour chaque valeur de pulsation  $\omega$  du signal, on mesure l'impédance du système. A partir de la représentation de Nyquist (Figure 2), on peut déterminer la résistance  $R$ , la fréquence de relaxation  $f_0$  au sommet du demi-cercle, et en déduire la capacité  $C$  du circuit électrique équivalent (cas simple  $R // C$ ). Cette représentation ne donne pas la fréquence en chaque point du diagramme. Les représentations de Bode sont alors des représentations complémentaires qu'il peut être utile d'utiliser. La Figure 3 présente les correspondances entre le diagramme de Nyquist et ceux de Bode.

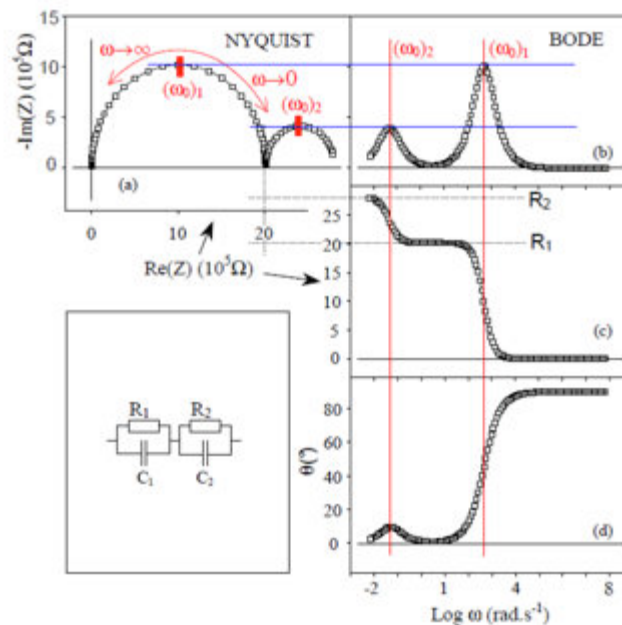

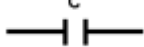
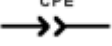
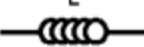


Figure 3 - Représentation dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b-d) de l'impédance de deux circuits ( $R // C$ ) en série [1].

### IV-1.3. Décomposition de l'impédance en éléments électriques simples

Les données recueillies lors des expériences par spectroscopie d'impédance complexe sont analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique servant de modèle au système étudié. La plupart des éléments électriques utilisés sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités ou encore des inductances. Le Tableau 1 reporte les impédances de composants électriques couramment rencontrés.

*Tableau 1- Impédances des composants électriques élémentaires.*

Composant électrique	Impédance	Unité
Résistance R 	R	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
Capacité C 	$\frac{1}{jC\omega}$	$\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
Elément à phase constante CPE 	$\frac{1}{Y_0 (j\omega)^p}$	$\Omega^{-1} \cdot \text{s}^p \cdot \text{cm}^{-2}$
Inductance L 	$jL\omega$	$\text{H} \cdot \text{cm}^2$

Pour rendre compte des données expérimentales, et notamment du fait que les arcs de cercle du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement alignés sur l'axe  $Z'$ , le dipôle CPE (Constant Phase Element) doit être utilisé. En effet, son comportement électrique ne peut pas être reproduit par une combinaison des éléments de base R, C et L. Il produit une impédance complexe ayant un angle de phase  $\beta$  (angle de dépression) constant dans le plan complexe et il remplace la capacité classique C. Chaque arc est modélisé par une résistance R avec le dipôle CPE en parallèle. Ce dipôle est composé d'une pseudo-capacité  $Y_0$  (unité :  $\text{F} \cdot \text{s}^{1-p}$ ) et d'un exposant  $p$  déterminant l'angle de phase  $\beta$  (en radians). Ces deux paramètres sont indépendants de la fréquence.

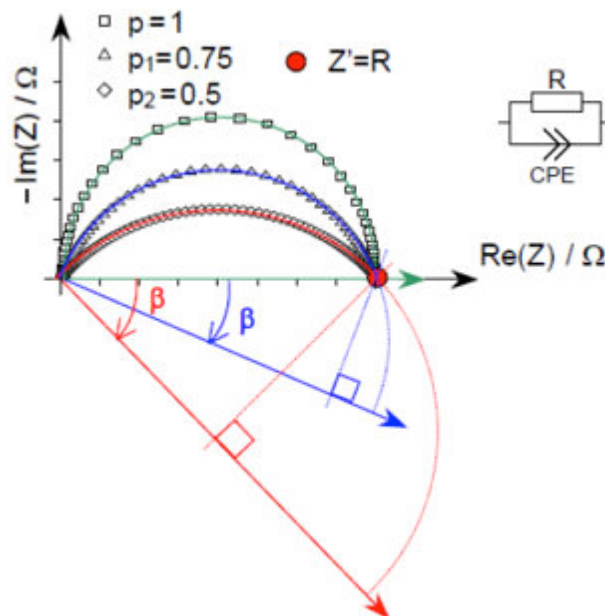
$$\beta = (1 - p) \frac{\pi}{2} \text{ avec } 0 \leq p \leq 1 \quad \text{Équation 4-}$$

En fonction des valeurs de  $p$ , l'élément CPE se comporte comme les dipôles purs :

- $p = 1$ ,  $Y_0$  a les dimensions d'une capacité pure (F).
- $p = 0$ ,  $Y_0$  a les dimensions d'une résistance pure ( $\Omega$ ).

L'association d'une résistance à un dipôle CPE en parallèle permet par exemple de simuler correctement des systèmes présentant de nombreux joints de grains ( $p = 0.75$ ) [2]. La Figure 4 montre la représentation dans le plan de Nyquist d'un circuit ( $R // CPE$ ) pour différentes valeurs du paramètre  $p$ , se traduisant par différents angles de dépression  $\beta$ . Plus la valeur du paramètre  $p$  diminue, plus l'axe du demi-cercle s'éloigne de l'axe des réels. L'élément CPE a par conséquent une incidence physique importante puisque la valeur de la fréquence de relaxation varie avec la valeur du paramètre  $p$  (Équation 5).

$$\omega_0 = \frac{1}{(RY_0)^{1/p}} \quad \text{Équation 5-}$$



**Figure 4- Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit ( $R // CPE$ ) en fonction du paramètre  $p$  [1].**

Le dipôle CPE a été introduit dans les modélisations afin de tenir compte d'une certaine hétérogénéité des dispositifs électrochimiques ne permettant pas leurs modélisations par une association d'éléments purs. En effet, cet élément CPE illustre une répartition des temps de relaxation résultant d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Ces hétérogénéités proviennent entre autres d'une distribution hétérogène de défauts dans l'oxyde, de différences de rugosité de d'épaisseur de la couche d'oxyde. Selon Orazem et Tribollet [3], on peut décomposer les CPE en deux classes : ceux engendrés par une distribution surfacique 2D des constantes de temps [4] et ceux issus d'une distribution normale (à la surface de l'échantillon) des constantes de temps (ex. variation de la conductivité des couches d'oxyde).

#### IV-1.4. Signification physique des spectres d'impédance

De manière générale, lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges entraîne la formation de dipôles électriques. A ce phénomène de polarisation s'ajoute le déplacement des espèces ioniques mobiles dans les chemins de conduction sous l'effet du champ électrique. Dans un conducteur ionique en régime alternatif, on assiste à une polarisation des espèces ioniques mobiles. Quand la fréquence du courant alternatif varie, il peut se produire un décalage temporel entre la réorientation des dipôles sous l'effet du champ et le basculement de ce dernier. Ce déphasage est à l'origine de l'absorption d'une partie de l'énergie du champ électrique. Une quantité maximale d'énergie est absorbée autour de la fréquence de relaxation qui caractérise le phénomène de polarisation mis en jeu. La polarisation ionique traduit les effets capacitifs (absorption de l'énergie) tandis que les effets résistifs proviennent d'un mouvement des espèces (dissipation de l'énergie par effet Joule). Dans les céramiques, on observe généralement trois contributions, qui sont résumées sur la Figure 5. A haute fréquence, on observe les propriétés associées aux grains (propriété intrinsèque du matériau massif). A fréquence intermédiaire on observe les phénomènes associés à la présence d'éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, interface, fissure, phase secondaire,...). Et enfin à basse fréquence sont observés les phénomènes associés à la réaction d'électrode (adsorption et dissociation des espèces gazeuses, réaction des espèces adsorbés au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique).

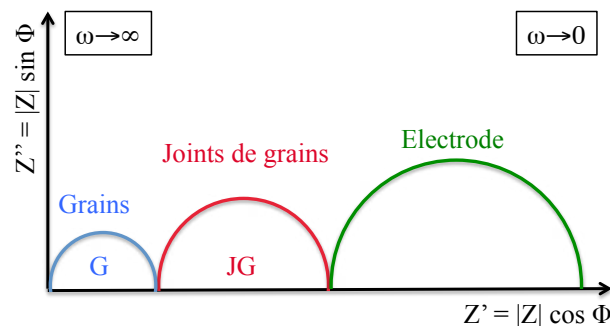


Figure 5- Diagramme d'impédance « théorique » d'une céramique (électrolyte + 2 électrodes).

#### IV-1.5. Evaluation de la conductivité et de l'énergie d'activation

L'expression générale qui permet de calculer la conductivité d'un matériau à partir de sa résistance R (associée aux différentes contributions) et de son facteur géométrique ( $e/S$ ) est :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} \quad \text{Équation 6-}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la pastille en forme de cylindre (en cm),  $S$  sa surface (en  $\text{cm}^2$ ),  $R$  sa résistance (en  $\Omega$ ) et  $\sigma$  sa conductivité ionique ( $\Omega.\text{cm}^{-1}$ ). La dépendance thermique de la conductivité selon le modèle du saut activé [7] suit la loi d'Arrhénus :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Équation 7-}$$

où  $\sigma_0$  est un facteur pré-exponentiel,  $T$  la température (en K),  $k$  la constante de Boltzmann et  $E_a$  l'énergie d'activation (en eV). La pente de la droite obtenue lors du tracé de  $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$  donne alors accès à l'énergie d'activation  $E_a$  du processus de conduction. Dans la suite de ce travail, nous avons toutefois adopté la représentation  $\log(\sigma.T) = f(1000/T)$  par cohérence avec les représentations trouvées dans la littérature.

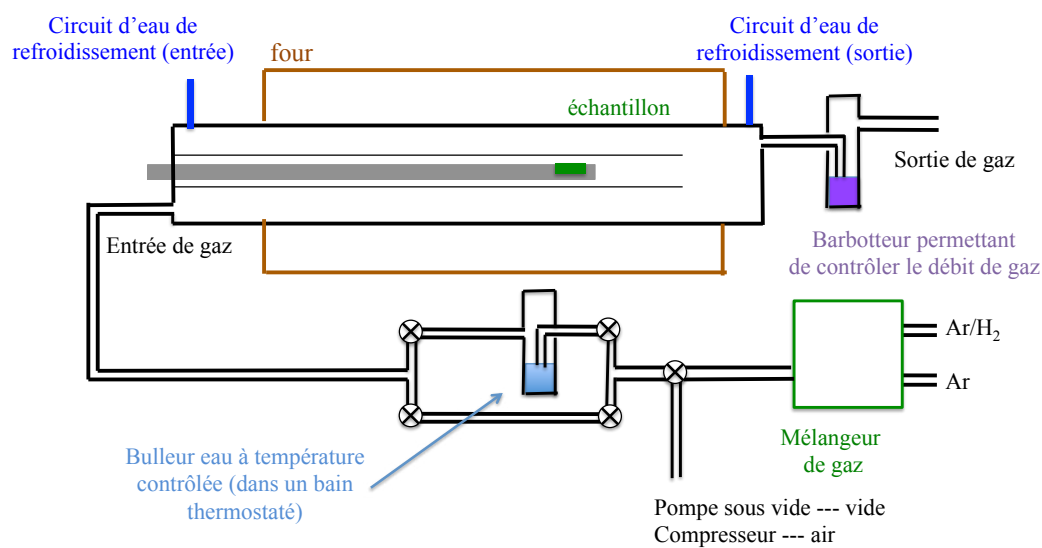
La forme des spectres d'impédance est parfois difficile à interpréter de par la difficulté à séparer les contributions des grains et des joints de grains. Il est donc légitime de s'interroger sur la précision des résultats (conductivité et énergie d'activation). Il existe trois sources d'erreurs possibles :

- *L'erreur sur la température* : la température est mesurée par un thermocouple (précis à  $0.5^\circ\text{C}$ ) placé près de l'échantillon. De plus la représentation d'Arrhénus en  $(1000/T)$  a tendance à minimiser cette erreur.
- *L'erreur sur le facteur géométrique* : les épaisseurs et des diamètres des pastilles sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse et donc mesurées à  $0.01 \text{ mm}$  près.
- *L'erreur sur la résistance* : surtout associée au cercle à haute fréquence, elle est plus importante et plus difficile à évaluer car elle dépend avant tout de la qualité des affinements des spectres.

## IV-2. Mesures électriques

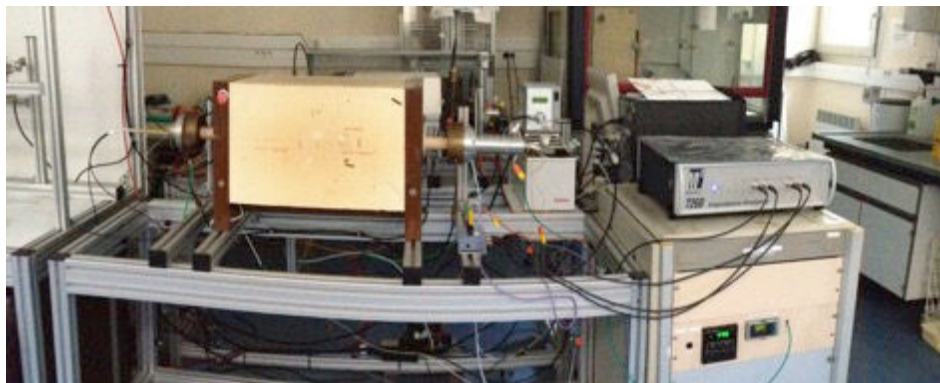
### IV-2.1. Montage

Les mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées au Laboratoire de Recherche Conventé CARMEN (Ecole Centrale Paris et CEA/DEN à Saclay). Dans le cadre de cette thèse, j'ai été amenée à mettre en place un montage permettant d'étudier la conductivité ionique de céramiques sous atmosphère humide, l'installation ne permettant jusque-là que d'étudier les propriétés électriques de céramiques sous air. Le dispositif est composé d'un four tubulaire avec un circuit de refroidissement aux extrémités d'un tube étanche en alumine. Afin de créer une atmosphère humide et / ou contrôlée, il a été nécessaire d'ajouter au montage existant une arrivée en gaz (argon ou argon / hydrogène) ainsi qu'une évacuation des gaz. Le circuit peut être également utilisé sous vide primaire, comme le montre le schéma de la Figure 6. Comme évoqué dans l'annexe 2 le bain thermostaté permet d'imposer une certaine pression de vapeur saturante et par conséquent un taux d'humidité correspondant. Afin de garantir cette température constante jusqu'à l'entrée dans le four, un cordant chauffant a été ajouté. On trouvera une vue d'ensemble du montage sur la photographie de la Figure 7.



**Figure 6- Schéma du montage de conductivité ionique sous vide ou atmosphère contrôlée (air sec, air humide, mélange de gaz sec et humide).**





*Figure 7- Vue d'ensemble du montage de mesure de conductivité ionique sous différentes atmosphères.*

#### **IV-2.2. Protocole de mesure**

Les mesures de spectroscopie d'impédance sont effectuées dans une configuration symétrique (dépôt de laque d'argent sur les deux faces de la pastille d'électrolyte), au cours d'un cycle thermique de 400-600°C à l'aide d'impédancemètre 7260 de Marque Materials Mates M2. La gamme de fréquence utilisée pour nos études est comprise entre 0.1 Hz et 6 MHz. L'amplitude du signal alternatif de mesure varie de 100 à 500 mV. Les mesures sont réalisées entre 400°C et 600°C avec une stabilisation de 2h entre chaque température de mesure.

La pastille métallisée est placée entre deux contacts en platine (électrodes) permettant d'effectuer les mesures d'impédance. L'interface électrochimique est pilotée par un ordinateur à l'aide du logiciel ZedScope® (4.1.0.4). Les diagrammes d'impédance peuvent être traités à l'aide du logiciel Zview [5] qui permet la construction de circuits électriques équivalents et l'ajustement des spectres à l'aide de ces circuits.

#### **IV-3. Résultats expérimentaux**

Plusieurs lots d'échantillons de composition  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-6}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $x=0-0.05$ ) ont été synthétisés par différentes voies d'élaboration (combustion et coprécipitation) puis mis en forme par des méthodes de frittage conventionnelles ou par frittage flash (SPS).

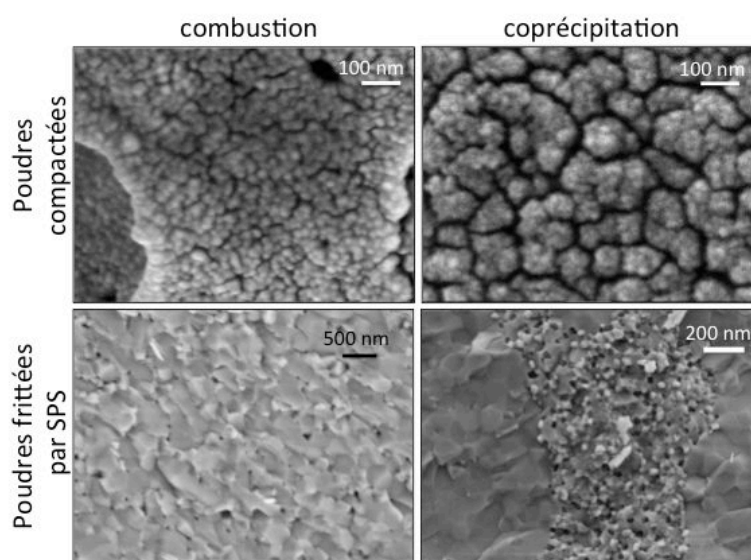
### IV-3.1. Influence de la méthode de synthèse

Nous nous intéressons dans cette partie aux céramiques de composition  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$  synthétisés par combustion et par coprécipitation. Ces matériaux ont tous les deux été frittés par frittage SPS. Pour rappel, la fin de la densification a été observée 100°C plus bas pour le matériau obtenu par combustion (1400°C) que par coprécipitation (1500°C). Les tailles des cristallites obtenues en appliquant la loi de Hall-Williamson (après correction de la partie expérimentale) sont identiques après le frittage (Tableau 2). Une densification quasi-totale de la pastille a été obtenue quelque soit la synthèse.

**Tableau 2 - Compacités et tailles des cristallites avant et après frittage des poudres issues des synthèses par combustion ou coprécipitation.**

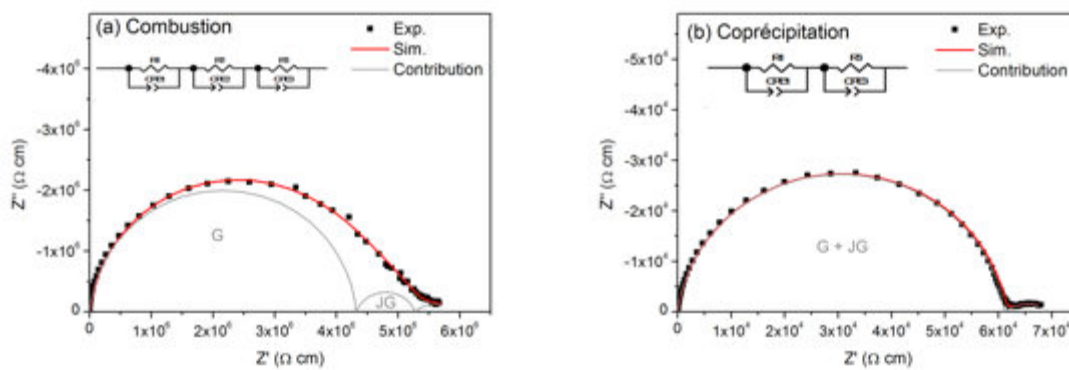
Nom	Frittage	Compacité	Tailles des cristallites avant et après frittage
LSZO-combustion	SPS1400°C	97%	32 / 100 nm
LSZO-coprécipitation	SPS1500°C	96%	55 / 105 nm

La morphologie des particules semble identique quelque soit la synthèse. En revanche, une différence de taille des particules sur les poudres de départ est clairement observée. Le frittage de la poudre issue de la synthèse par combustion conduit à une pastille dense et homogène en surface, tandis que la pastille issue de la synthèse par coprécipitation présente des défauts de surface (rugosité inhomogène) comme nous l'observons sur les micrographies de la Figure 8.



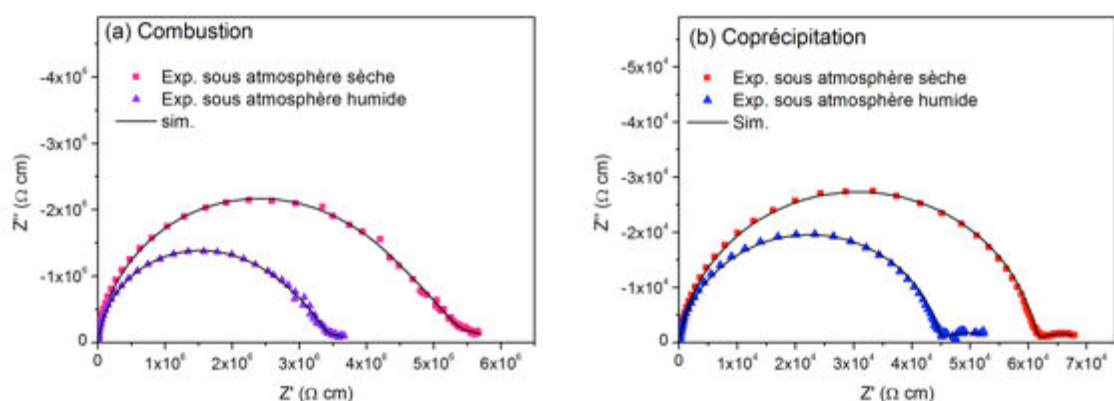
**Figure 8- Micrographies MEB des poudres initiales compactées puis frittées par SPS.**

Les mesures d'impédancemétrie ont été réalisées en atmosphère sèche et en atmosphère humide. Afin de simuler correctement les diagrammes d'impédancemètre, l'utilisation du dipôle CPE est nécessaire. Dans le cas de la pastille LSZO-combustion, trois circuits (R // CPE) en série sont indispensables pour correspondre parfaitement aux données expérimentales tandis que seulement deux circuits (R // CPE) sont utilisés pour la pastille LSZO-coprécipitation (Figure 9). Comme nous le voyons sur la simulation, la contribution des grains et des joints de grains n'est pas séparable sur ce dernier. En effet, si les joints de grains sont très bons conducteurs, la spectroscopie d'impédance n'est pas capable de distinguer leur réponse de la réponse du grain [2]. Néanmoins dans la plupart des cas, les joints de grains sont très résistifs et par conséquent un demi-cercle supplémentaire est observé.



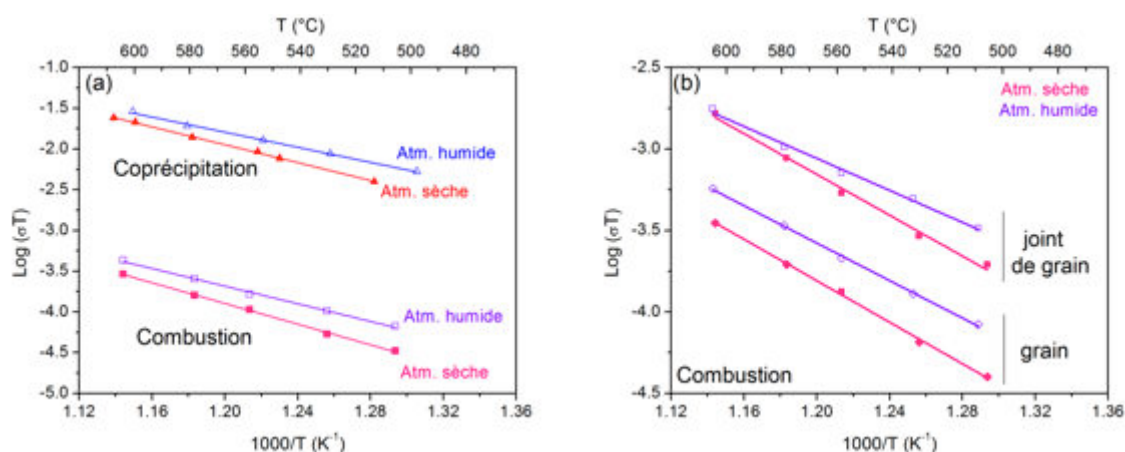
**Figure 9- Diagrammes d'impédance sous atmosphère sèche des pastilles obtenues à partir de la synthèse (a) par combustion et (b) par coprécipitation et les affinements correspondants à 570°C.**

Dans le cas de la pastille LSZO-combustion, un angle moyen de dépression de 4.0° pour la contribution des grains est obtenu, tandis qu'un angle de dépression de 16° est calculé pour la contribution des joints de grains. L'angle de dépression pour la pastille LSZO-coprécipitation est égal à 5.7°. La Figure 10 compare les diagrammes d'impédance des deux lots de pastilles sous atmosphères sèche et humide. On observe une augmentation de la conductivité sous humidité. Les angles de dépression changent en atmosphère humide : 3.4° et 14.7° respectivement pour le demi cercle correspondant aux contributions des grains et joints de grains du composé LSZO-combustion et 6.7° pour le matériau LSZO-coprécipitation.



**Figure 10- Comparaison des diagrammes d'impédance sous atmosphères sèche et humide des pastilles obtenues à partir de la synthèse (a) par combustion et (b) par coprécipitation et des affinements correspondants à 570°C.**

Sur la Figure 11 sont reportées les courbes correspondantes aux conductivités totales des deux pastilles. Une séparation des contributions des grains et des joints de grains a été observée sur le composé LSZO-combustion, c'est pourquoi les évolutions des conductivités des grains et des joints de grains en fonction de la température sont également reportées sur cette figure (Figure 11b). Dans tous les cas, la conductivité sous atmosphère humide est supérieure à celle sous atmosphère sèche. Il est ainsi mis en évidence une conduction protonique dans ces matériaux en fonction de l'atmosphère.



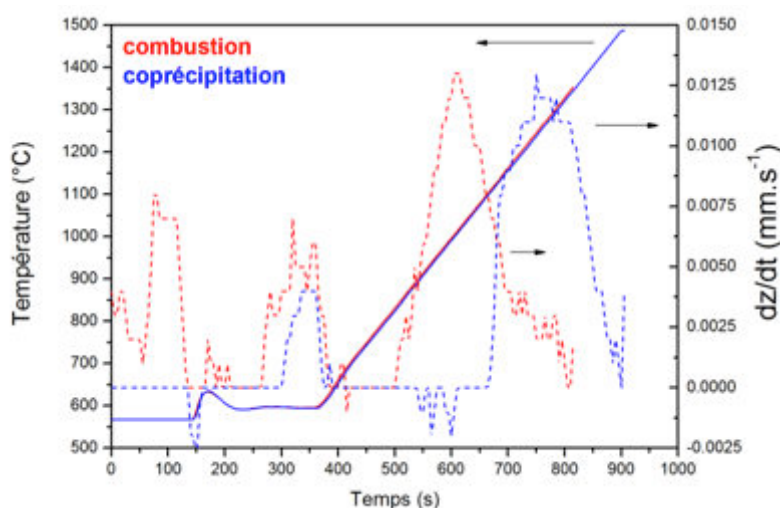
**Figure 11- (a) Evolution de la conductivité totale en fonction de la température des pastilles obtenues à partir de la synthèse par combustion et par coprécipitation sous atmosphères sèche et humide. (b) Evolution de la conductivité des grains et des joints de grains en fonction de la température de la pastille LSZO-combustion sous atmosphères sèche et humide.**

La poudre issue de la synthèse par coprécipitation présente de meilleures conductivités. Il est effectivement connu que les propriétés électriques des matériaux sont étroitement liées aux méthodes de synthèses utilisées. Néanmoins, les affinements Rietveld réalisés sur les deux pastilles frittées par SPS montrent une diminution du paramètre de maille du composé obtenu par combustion (Tableau 3). En appliquant la loi de Végard, une teneur en strontium de 1.2% est calculée (composition  $\text{La}_{1.976}\text{Sr}_{0.024}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ) pour le composé par combustion. La même méthode donne la composition attendue à savoir  $\text{La}_{1.952}\text{Sr}_{0.048}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  pour la pastille LSZO-coprécipitation.

**Tableau 3- Paramètre de maille des poudres et des pastilles frittées pour les synthèses par combustion et par coprécipitation.**

Synthèse	Poudre	Pastille
Combustion	10.8044(2) Å	10.8032(3) Å
Coprécipitation	10.8046(4) Å	10.8045(2) Å

La Figure 12 montre que la densification de la pastille LSZO-combustion se fait en trois phases (vers 100, 320 et 610 secondes) et se termine autour de 1350°C. tandis que la densification du matériau LSZO-coprécipitation s'effectue en deux étapes (350 et 760 secondes) et se termine à 1480°C. On peut émettre les hypothèses suivantes : (i) une perte de strontium a lieu lors du premier retrait pour le composé issu de la synthèse par combustion, et / ou (ii) une fois la densification achevée (maximum du dernier retrait), la pastille de combustion est restée plus longtemps à une température favorisant la ségrégation du strontium. Il n'est pas possible de conclure sur les phénomènes physiques responsable de la perte de strontium.



**Figure 12- Evolution de la température en fonction du temps (le pyromètre optique laser n'accroche la température qu'à partir de 570°C) et les dérivées au courbes de retrait pour les pastilles de combustion et de coprécipitation.**

L'observation d'un demi-cercle supplémentaire va également dans le sens d'une perte de strontium sous forme de précipité dans les joints de grains. Il n'a toutefois pas été possible d'observer par microscopie électronique en transmission cet enrichissement en strontium dans les joints de grains.

Le Tableau 4 reporte les énergies d'activation calculées à partir de la loi d'Arrhénius. Les énergies calculées se trouvent plus faibles pour le matériau préparé par coprécipitation que pour le composé élaboré par combustion. De la même façon, les énergies d'activation sont plus faibles sous atmosphère humide, ce qui signifie que le matériau synthétisé par coprécipitation est le plus intéressant des deux, en particulier sous atmosphère humide. Il est à noter que les énergies d'activation de la pastille LSZO-combustion sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Islam et al. pour le composé  $\text{La}_{1,93}\text{Ca}_{0,07}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  synthétisé par combustion (1.27 eV) [6].

**Tableau 4- Récapitulatif des énergies d'activation des composés  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ .**

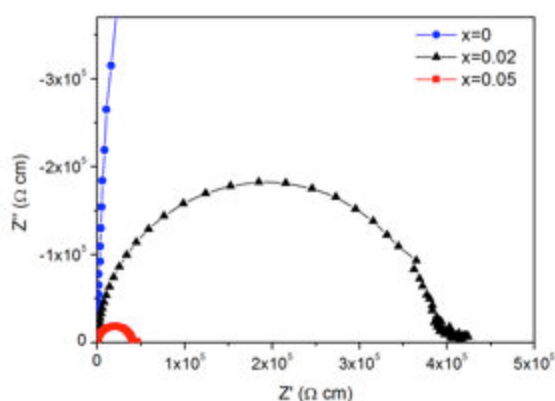
Nom	$E_a$ (eV) sous atmosphère sèche	$E_a$ (eV) sous atmosphère humide
LSZO-combustion (grains)	1.24	0.97
LSZO-combustion (joints de grains)	1.26	1.14
LSZO-combustion (totale)	1.26	1.10
LSZO-coprécipitation (totale)	1.09	0.85

## IV-3.2. Influence de la concentration et de la nature des cations dopants.

### IV-3.2.1. Concentration

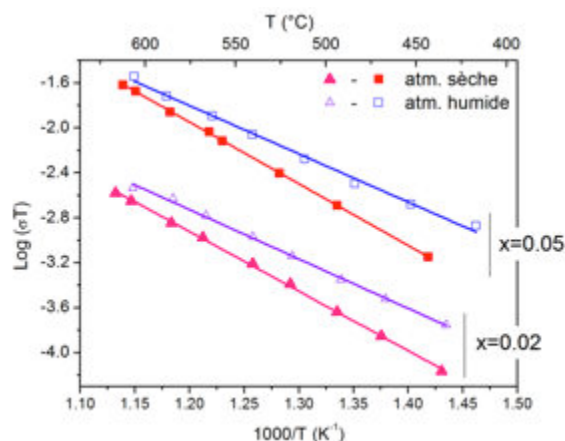
Plusieurs échantillons de composition  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.02$  et  $0.05$ ) ont été préparés par la voie de synthèse par coprécipitation puis densifiés par un frittage flash à  $1500^\circ\text{C}$ . La Figure 13 montre les spectres d'impédance des composés sous une atmosphère sèche. Il n'a pas été possible d'enregistrer les données du composé non dopé compte tenu de sa forte résistivité. Un seul demi-cercle est observé sur les spectres d'impédance pour les composés  $x=0.02$  et  $x=0.05$ . Ces cercles sont simulés à l'aide de deux circuits ( $R // \text{CPE}$ ) en série. Les réponses des contributions des grains et des joints de grains ne sont pas dissociables.





**Figure 13- Spectres d'impédance pour les composés  $La_{2-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $x=0, 0.02$  et  $0.05$ ) sous atmosphère sèche à  $600^\circ C$ .**

La Figure 14 trace les conductivités des deux pastilles sous atmosphère sèche et humide. Le matériau le plus dopé présente de meilleures conductivités quelque soit l'atmosphère considérée. Par exemple à  $600^\circ C$ , on trouve des conductivités de  $3.33 \cdot 10^{-6} S.cm^{-1}$  pour  $x=0.02$  et  $3.30 \cdot 10^{-5} S.cm^{-1}$  pour  $x=0.05$  sous vapeur d'eau.



**Figure 14- Evolution de la conductivité totale en fonction de la température des matériaux de composition  $La_{2-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $x=0.02$  et  $0.05$ ) sous atmosphères sèche et humide.**

Le Tableau 5 donne les énergies d'activation obtenues. Si l'on considère que l'écart des valeurs calculées pour une atmosphère donnée n'est pas significatif, ces dernières restent du même ordre de grandeur quelque soit le taux de dopage.

**Tableau 5- Energies d'activation calculées à partir de la loi d'Arrhénius des composés  $La_{2-x}Sr_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $x=0.02$  et  $0.05$ ).**

x	$E_a$ (eV) sous atmosphère sèche	$E_a$ (eV) sous atmosphère humide
0.02	1.05	0.87
0.05	1.09	0.85

## IV-3.2.2. Nature du dopant

Pour des raisons de temps de mesure, seule la composition  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.05$ ) a été analysée à ce jour en spectroscopie d'impédance. Une pastille dense a été obtenue par frittage SPS en appliquant le programme décrit dans le chapitre 2 (soit le même que celui utilisé pour synthétiser les échantillons de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ). Bien que les tailles de grains (estimées à partir de la loi de Hall-Williamson) soient du même ordre de grandeur avant le frittage (50 nm), un grossissement des grains plus faible est observé avec le calcium (88 nm contre 105 nm pour le strontium). Les spectres d'impédance ne présentent qu'un seul demi-cercle pour les contributions des grains et joints de grains (Figure 15). Comme précédemment ces spectres sont simulés à l'aide de deux circuits équivalents ( $R // CPE$ ) en séries.

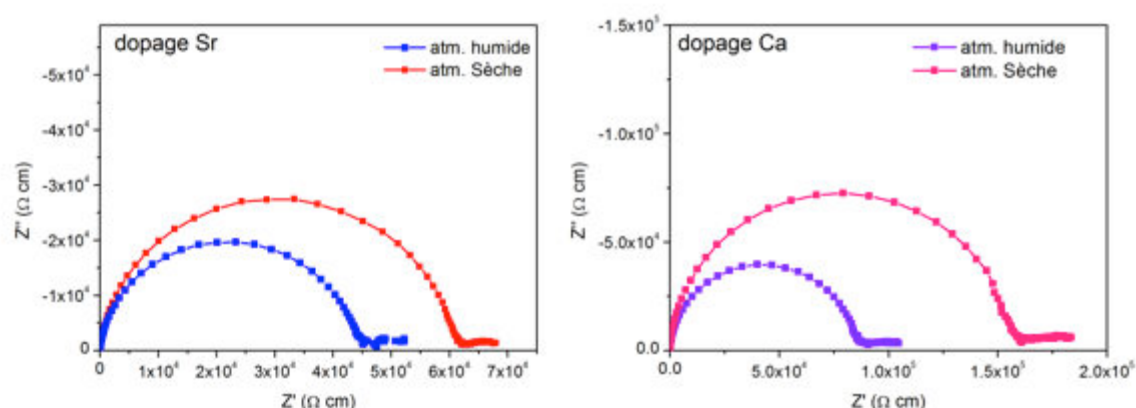


Figure 15- Comparaison des diagrammes d'impédance sous atmosphères sèche et humide 570°C des pastilles de composition  $\text{La}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a)  $M=\text{Sr}$  et (b)  $M=\text{Ca}$ .

La Figure 16 trace sous un format de type Arrhénius l'évolution de la conductivité totale sous les deux atmosphères (sèche et humide) des matériaux  $\text{La}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M=\text{Sr}$  et  $\text{Ca}$ ). De manière générale, nous voyons que la conductivité est meilleure sous atmosphère humide que sous atmosphère sèche, confirmant une fois de plus le mécanisme de conduction protonique dans ces composés de type pyrochlore. L'effet de la nature du dopant est très sensible : nous observons seulement une petite augmentation de la conductivité avec le strontium. Le Tableau 6 donne les conductivités totales à 570° ainsi que les énergies d'activation calculées à l'aide de l'équation d'Arrhénius. L'augmentation de la conductivité peut s'expliquer à partir des propriétés de basicité des oxydes. En effet le strontium est moins électronégatif que le calcium et peut donc être considéré comme une meilleure « base ». Plusieurs auteurs ont montré que la basicité des oxydes des métaux était un facteur influençant fortement la formation des espèces protoniques [7]. L'étape d'incorporation des protons est favorisée par les éléments moins électronégatifs (donc plus basiques). Dans notre étude, nous pouvons imaginer que l'introduction de Sr dans la structure favorise la réaction avec l'eau et donc améliore la conductivité. Omata *et al.* ont montré que les protons préféraient les sites créant une liaison hydrogène plus forte [8].



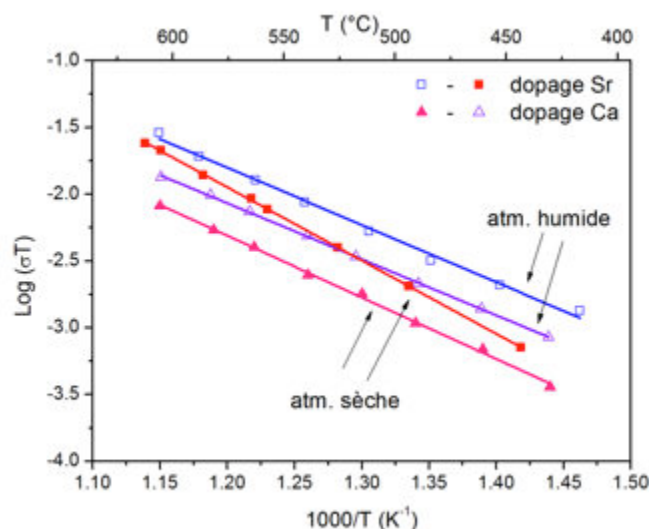


Figure 16- Evolution de la conductivité totale en fonction de la température des matériaux de composition  $\text{La}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sr}$  et  $\text{Ca}$ ) sous atmosphères sèche et humide.

Tableau 6- Conductivités électriques à 600°C et énergies d'activation calculées à partir de la loi d'Arrhénius des composés  $\text{La}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sr}$  et  $\text{Ca}$ ).

M	Atmosphère sèche		Atmosphère humide	
	$\sigma$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$\sigma$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
Sr	$2.45 \cdot 10^{-5}$	1.09	$3.30 \cdot 10^{-5}$	0.85
Ca	$0.94 \cdot 10^{-5}$	0.91	$1.54 \cdot 10^{-5}$	0.84

Les énergies d'activation calculées pour le composé dopé au Ca sont plus faibles que pour le composé au Sr sous atmosphère sèche et du même ordre de grandeurs sous atmosphère humide. Rappelons que la conductivité mesurée sous atmosphère humide se décompose en deux contributions : la conductivité des ions oxydes et la conductivité protonique. Nous faisons l'hypothèse que sous atmosphère sèche, seule la conduction par ions oxydes est observée. Si on s'appuie sur des considérations géométriques liées à la taille du cation dopant introduit dans le site du lanthane ( $\text{La}^{3+}$  : 1.16 Å,  $\text{Sr}^{2+}$  : 1.26 Å et  $\text{Ca}^{2+}$  : 1.12 Å pour des cations en coordinance VIII) [9], on observe respectivement une augmentation du paramètre de maille pour le strontium (10.8045 Å) et une diminution pour le calcium (10.7966 Å) en accord avec la taille des ions. Ces résultats sont en accord avec les observations de Skinner *et al.* [10]: en effet, une énergie d'activation plus faible est attendue pour les dopants ayant un rayon ionique proche du rayon ionique du cation principal.

### IV-3.3. Influence du processus de frittage

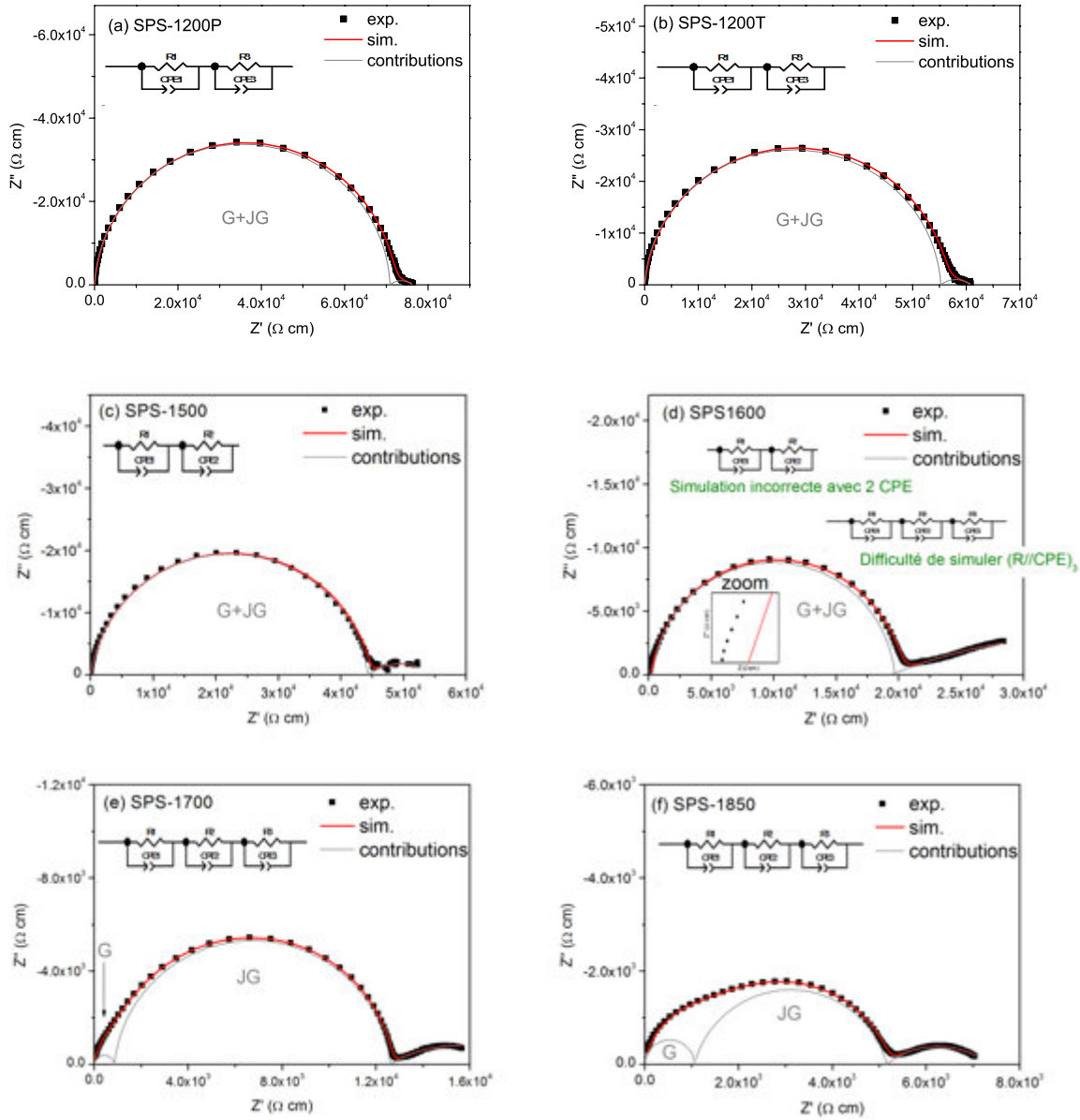
#### IV-3.3.1. Résultats

Il a été possible d'obtenir des pastilles de compacité différente pour la composition  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Toutes ces pastilles ont été préparées à partir d'une synthèse par coprécipitation. Le Tableau 7 rappelle les conditions de frittage et les tailles de cristallites calculées à partir de la loi de Hall-Williamson. Nous voyons que la taille des cristallites croît en fonction de la température de frittage. Comme mentionné dans le chapitre 2, les différents protocoles de frittage ont été utilisés afin d'obtenir un large éventail de tailles de grains. Les essais à 1200°C, en appliquant des paliers de pression différents, ont permis d'obtenir des tailles de grains plus petites. Cependant la densification des matériaux n'est pas complète. La densification quasi-totale est observée dès une température de frittage de 1500°C. Cependant, dès que la densification du composé est achevée, on observe une décomposition de surface de la pastille si cette dernière est maintenue en température afin de grossir les grains. C'est pour cette raison que nous avons utilisé les poudres préparées à des températures plus importantes pour obtenir des tailles de grains différentes tout en ayant une bonne compacité.

**Tableau 7- Récapitulatif des conditions de frittage et compacité des pastilles obtenues**

Nom	Frittage			Compacité	Taille des cristallites
	Procédé	Température	Pression		
SPS-1200P	SPS	1200°C	100 MPa -28 min.	73.1%	81 nm
SPS-1200T	SPS	1200°C	100 MPa - 36 min.	80.5%	83 nm
SPS-1500	SPS	1500°C	100 MPa - 9 min.	95.6%	105 nm
SPS-1600	SPS	1600°C	100 MPa - 10 min.	96.0%	150 nm
SPS-1700	SPS	1700°C	100 MPa - 11 min.	96.4%	165 nm
SPS-1850	SPS	1850°C	100 MPa -12.5 min.	96.5%	230 nm

Les diagrammes d'impédance enregistrés sous atmosphère humide à 570°C sont représentés sur la Figure 17. On remarque d'une part que la conductivité augmente avec la croissance des grains. Pour des températures de frittage de 1200°C à 1500°C, seulement deux circuits équivalents (R // CPE) en séries sont nécessaires, tandis que pour des températures supérieures, trois circuits sont utilisés. Il est à noter que le spectre d'impédance de la pastille SPS-1600 n'est pas simulé correctement avec 2 circuits (R // CPE), mais il n'a pas été possible de le simuler avec 3 circuits équivalents (R // CPE), la résistance étant trop faible pour être déterminé correctement. Il en va de même pour la pastille SPS-1700 (voir section IV-4.3.3).

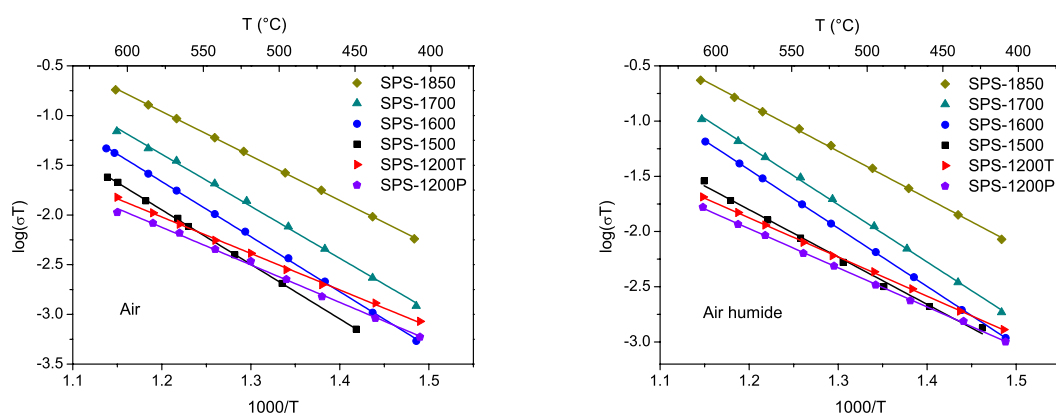


**Figure 17- Diagrammes d'impédance sous atmosphère humide des pastilles (a) SPS-1200P, (b) SPS-1200T, (c) SPS-1500, (d) SPS-1600, (e) SPS-1700 et (f) SPS-1850 et les affinements correspondants à 570°C.**

Le Tableau 8 donne les conductivités totales mesurées à 570°C et les énergies d'activation calculée à partir de la loi d'Arrhénius. Les conductivités sont toujours améliorées sous atmosphère humide confirmant le mécanisme de conduction protonique. La Figure 18 trace les conductivités totales sous atmosphères sèche et humide de chacune des pastilles frittées par SPS. La conductivité augmente systématiquement avec la taille de grains. L'évolution des énergies d'activation n'est en revanche pas monotone. Elle sera discutée au paragraphe IV-3.3.2.

**Tableau 8- Conductivités totales à 570 °C et énergies d'activation pour les différentes pastilles de LSZO frittées par SPS.**

Pastille	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)
	Atmosphère sèche		Atmosphère humide	
SPS-1200P	$9.87 \cdot 10^{-6}$	0.75	$1.38 \cdot 10^{-5}$	0.70
SPS-1200T	$1.25 \cdot 10^{-5}$	0.73	$1.76 \cdot 10^{-5}$	0.70
SPS-1500	$1.64 \cdot 10^{-5}$	1.09	$2.25 \cdot 10^{-5}$	0.85
SPS-1600	$3.08 \cdot 10^{-5}$	1.10	$4.90 \cdot 10^{-5}$	1.05
SPS-1700	$5.55 \cdot 10^{-5}$	1.04	$7.81 \cdot 10^{-5}$	1.03
SPS-1850	$1.52 \cdot 10^{-4}$	0.89	$1.94 \cdot 10^{-4}$	0.84



**Figure 18- Evolution des conductivités totales pour les différentes pastilles de LSZO frittées par SPS, sous atmosphères sèche et humide.**

#### IV-3.3.2. Discussion

##### IV-3.3.2.1. Correction de la porosité

Les pastilles frittées à 1200°C possèdent des tailles de cristallites identiques. Sur les micrographies MEB présentées sur la Figure 19, la morphologie des grains semble également identique. De plus, nous pouvons clairement observer des porosités ouvertes. La différence de porosité est donc très probablement à l'origine de la différence de conductivité observée.

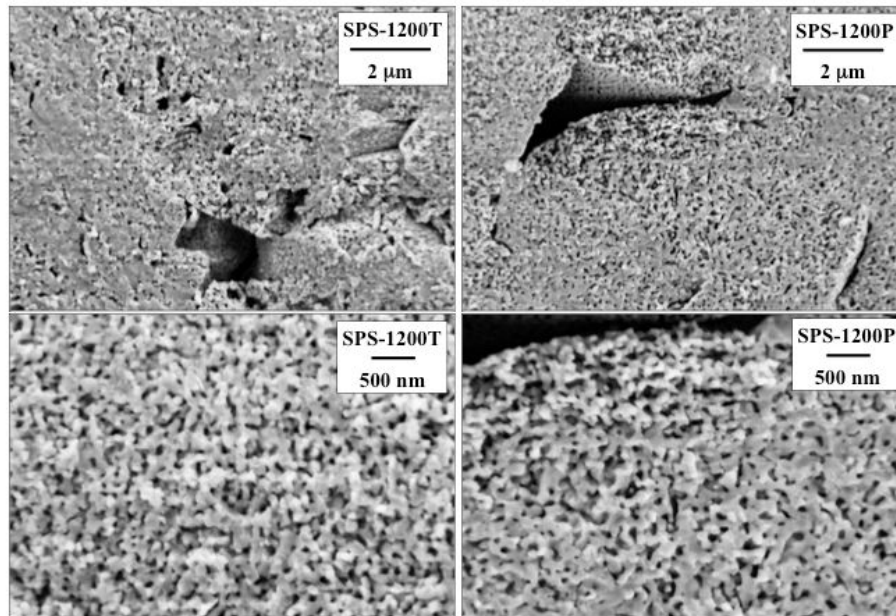


Figure 19- Micrographies MEB des pastilles SPS-1200P et SPS-1200T.

Il est possible de tenir compte de la porosité en appliquant la correction suivante :

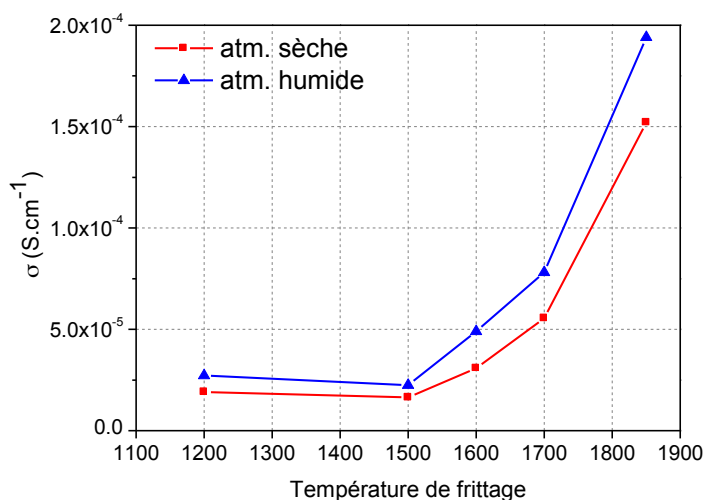
$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{(1 - P)^x} \quad \text{Équation 8-}$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité à la densité théorique,  $P$  est la porosité et  $x$  est un paramètre variable compris entre 1.5 et 3 [11]. La plupart des auteurs trouvent néanmoins des valeurs dans la gamme 1.5-2 [12,13]. Les bonnes correspondances trouvées par Wiedenmann atteste de la validité de cette équation [14]. Dans nos études, on trouve respectivement une valeur moyenne de  $x=2.41$  sous atmosphère sèche et  $x=2.48$  sous atmosphère humide. Les conductivités corrigées de la porosité seront donc respectivement de  $1.91 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  sous atmosphère sèche et  $2.72 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  sous atmosphère humide, soit un peu plus faible que la conductivité de la pastille SPS-1500 ( $1.64 \cdot 10^{-5}$  et  $2.25 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Ces valeurs sont malgré tout à prendre avec précaution car nous ne disposons que de deux séries de données avec des compacités différentes et des tailles de grains identiques.

Par ailleurs, les énergies d'activation sont presque égales pour les deux pastilles SPS-1200P et SPS-1200T (0.70 eV) mais sont plus faibles que l'énergie d'activation calculée pour la pastille SPS-1500.

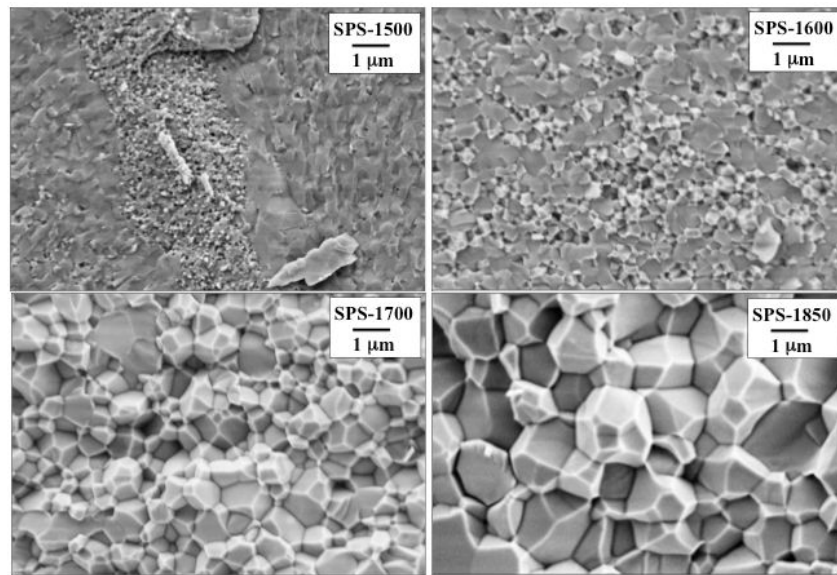
## IV-3.3.2.2. Influence de la température de frittage

La Figure 20 représente l'évolution de la conductivité à 570°C en fonction de la température de frittage. La conductivité de la pastille frittée à 1200°C a été corrigée de la porosité pour pouvoir être comparée à celles des pastilles denses (et donc ramener à une compacité de 96%). On constate une augmentation de la conductivité avec la température de frittage et par conséquent la taille des cristallites.



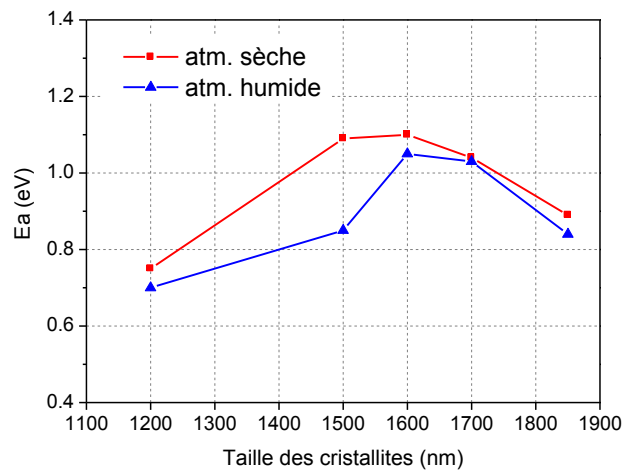
**Figure 20 – Evolution de la conductivité totale de  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  à 570°C en fonction de la température de frittage. La conductivité correspondante aux pastilles SPS-1200 T ou SPS-1200P a été corrigée de la porosité.**

Selon les simulations, les contributions des grains et des joints de grains deviennent séparables à partir de 1600°C. Les micrographies MEB, présentées sur la Figure 21 montrent clairement l'apparition des joints de grains lorsque la température de frittage augmente.



**Figure 21- Micrographies MEB des pastilles SPS-1500, SPS-1600, SPS-1700 et SPS-1850.**

La Figure 22 montre l'évolution des énergies d'activation calculées à partir de la loi d'Arrhénius en fonction de la température de frittage sous atmosphères sèche et humide. Les énergies sous les deux atmosphères sont semblables excepté pour la pastille SPS-1500 où l'énergie d'activation est plus importante sous atmosphère sèche. Cette mesure à 1500°C a été effectuée sur plusieurs pastilles frittées par SPS à 1500°C. Les mêmes énergies d'activation ont été obtenues. On peut donc considérer ce point comme réel. Cependant aucune explication de ce phénomène n'a pu être donnée.

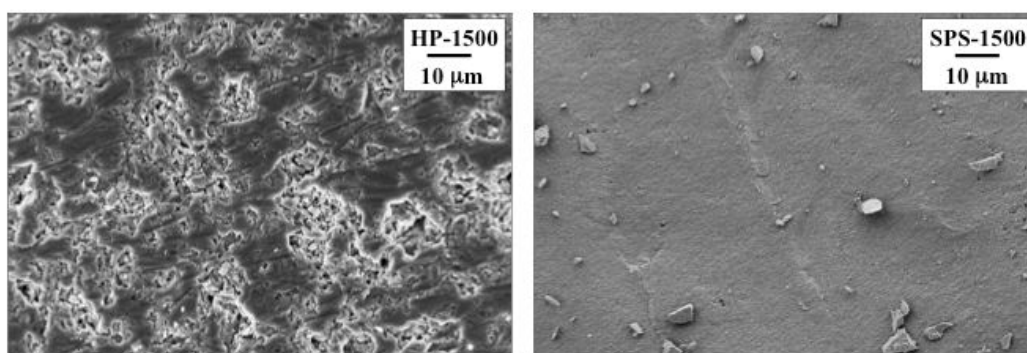


**Figure 22- Evolution des énergies d'activation calculées à partir de la loi d'Arrhénius en fonction de la température de frittage sous atmosphères sèche et humide.**

#### IV-3.3.2.3. Précipitation du strontium aux joints de grains

La pastille frittée par pression sous charge puis recuite à 1500°C (notée par la suite HP-1500) présente une compacité suffisante pour être étudiée par spectroscopie d'impédance (77.9%). Néanmoins cette dernière est très résistive à température intermédiaire. L'étude a par conséquent été réalisée pour une gamme de température comprise entre 600° et 800°C sous atmosphère sèche. A titre de comparaison, la même étude a été entreprise sur la pastille SPS-1500.

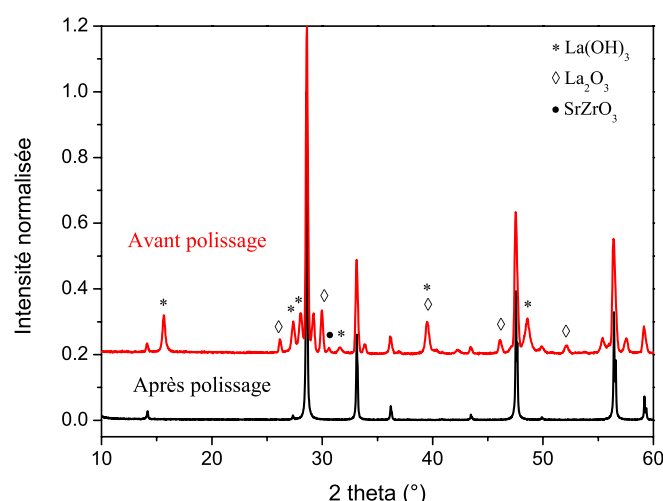
Les observations MEB (Figure 23) montrent l'existence de porosités ouvertes et de régions moins frittées pour la pastille HP-1500 que pour la pastille SPS-1500.



**Figure 23- Micrographies MEB des pastilles HP-1500 et SPS-1500.**

Nous avons évoqué au chapitre II un phénomène de ségrégation du strontium sur les pastilles frittées par pressage uniaxial ou pressage sous charge puis recuites à 1500° afin de densifier davantage le matériau. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré la présence des phases parasites  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrZrO}_3$  (Figure 24). Après polissage, on retrouve la phase pyrochlore pure avec toutefois moins de strontium que dans la composition de départ. La loi de Végard a permis de déterminer une teneur en strontium de 2.14% ( $x=0.042$  au lieu de 0.05).





**Figure 24- Diagrammes de diffraction des rayons X de la pastille HP-1500 avant et après polissage de la surface.**

Les spectres d'impédance (Figure 25) sont simulés à l'aide de deux ou trois circuits équivalents ( $R // CPE$ ) en séries respectivement pour les pastilles SPS-1500 et HP-1500. On observe une importante contribution résistive des joints de grains dans le cas de la pastille HP-1500, contribution quasi négligeable dans la pastille SPS-1500. La Figure 26 trace les courbes d'Arrhénius. On trouve des énergies d'activation respectives de 1.07 eV et 1.00 eV pour les pastilles HP-1500 et SPS-1500. Globalement, les conductivités mesurées pour la pastille HP-1500 sont de trois ordres de grandeurs inférieures à celle de la pastille SPS-1500 (Tableau 9), ce qui peut s'expliquer par la résistance accrue des joints de grains dans le premier cas.

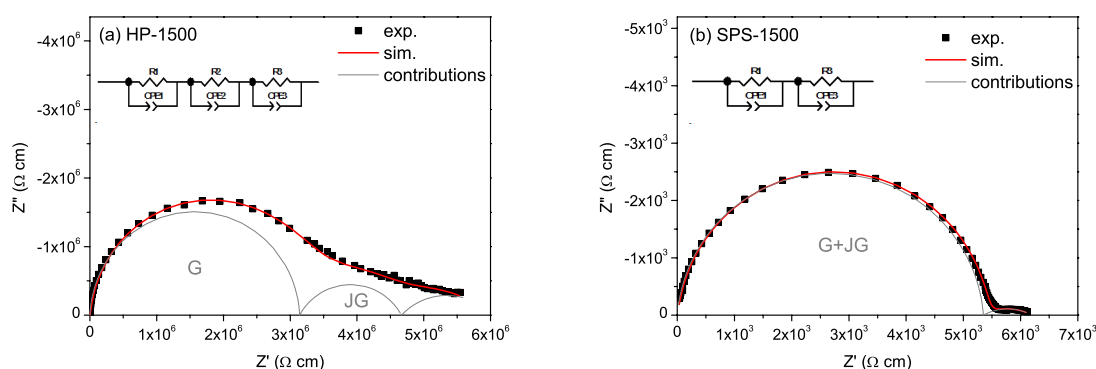


Figure 25- Diagrammes d'impédance sous atmosphère sèche des pastilles (a) HP-1500 et (b) SPS-1500 et les simulations correspondantes à 745°C.

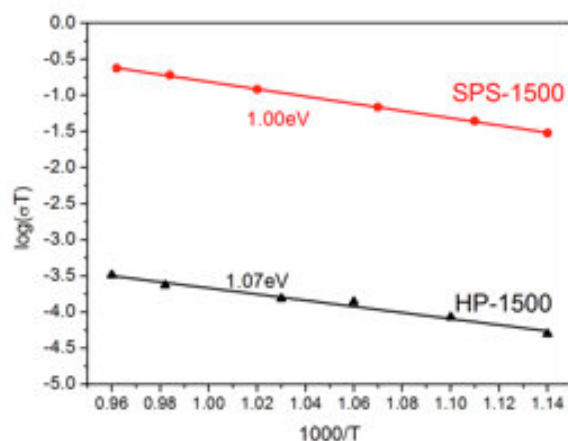


Figure 26- Evolution des conductivités totales pour les pastilles HP-1500 et SPS-1500.

Tableau 9- Conductivités totale à 570 °C et énergies d'activation pour les différentes pastilles de LSZO frittées par SPS.

Pastille	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) à 600°C	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) à 745°C
HP-1500	$4.09 \cdot 10^{-8}$	$2.32 \cdot 10^{-7}$
SPS-1500	$3.42 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$

Il a été possible de mesurer la conductivité ionique d'une pastille présentant une compacité plus faible (SPS-1200P : 73.1% contre 77.9% pour la pastille HP-1500). La compacité n'est par conséquent pas le facteur limitant dans ce cas-ci. Les conductivités à 600°C sous atmosphère sèche sont de 2-3 ordres de grandeur différents ( $\sigma=9.87 \cdot 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> pour la pastille SPS-1200P). Nous avons évoqué dans les chapitres précédents un phénomène de décomposition de surface des pastilles frittées par les méthodes conventionnelles. Il est possible qu'ici, le strontium, toujours présent dans la structure pyrochlore, se trouve majoritairement dans les joints de grains et bloque la conduction ionique.

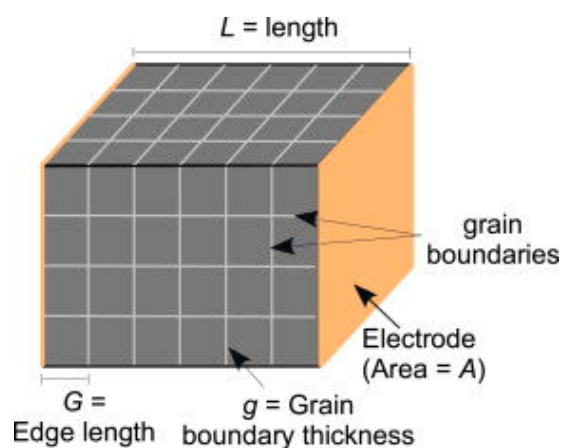
## IV-4. Le modèle des briques élémentaires (brick layer model)

### IV-4.1. Description du modèle

Les analyses par spectroscopie d'impédance permettent de mesurer les propriétés macroscopiques des échantillons. Nous avons vu que nous pouvons simuler les diagrammes d'impédance à l'aide de circuits équivalents simples (R, C, L, CPE) permettant d'observer trois contributions possibles.

Un matériau polycristallin peut ainsi être modélisé par un ensemble de cellules dites élémentaires correspondant aux grains, séparées par une "phase" intergranulaire possédant une conductivité différente (Figure 27). Dans la plupart des cas, ces zones intergranulaires sont moins conductrices que les grains. Beekmans et Heyne [15] ont conçu un modèle simple à base d'une couche de joints de grains, correspondant au circuit équivalent développé par Bauerle à la fin des années 1960 [16]. On retrouve par la suite ce modèle de briques élémentaire sous le nom de « brick layer model » [17]. Il a été repris par la suite par différents auteurs [18–21].

Le « brick-layer model » consiste en un ensemble de grains représentés sous forme de cubes avec des joints de grains (faces des cubes) à la fois parallèle et perpendiculaire à la direction du champ appliqué (voir Figure 27). Les paramètres géométriques sont définis de la manière suivante :  $L$  la longueur de l'échantillon,  $A$  la surface de l'échantillon, la longueur des grains ( $G$ ), et l'épaisseur des joints de grains ( $g$ ). De manière général, l'épaisseur des joints de grains est plus négligeable devant la taille des grains ( $g \ll G$ ).



**Figure 27 - Le « brick layer model » en forme de cube avec des joints de grains à la fois parallèles et perpendiculaires au champ électrique [22]**

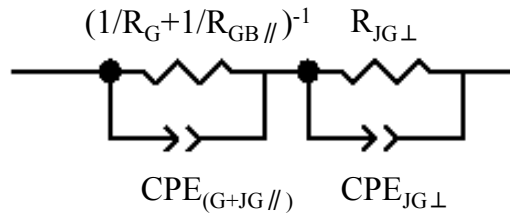
Nous pouvons écrire les équations suivantes :

$$L_{\perp} = \left(\frac{g}{G}\right) L \quad \text{et} \quad A_{\perp} = A \quad \text{Équation 9-}$$

$$L_{\parallel} = L \quad \text{et} \quad A_{\parallel} = \left(\frac{2g}{G}\right) A \quad \text{Équation 10-}$$

où l'orientation  $\parallel$  est définie comme étant parallèle au champ électrique appliqué et par conséquent la notation  $\perp$  correspond à une direction perpendiculaire au champ électrique

En supposant que chaque composant se comporte comme un circuit équivalent de type (R // CPE), le modèle de circuit équivalent d'un matériau polycristallin idéal est celui représenté sur la Figure 28. La réponse d'un tel circuit se décompose en deux contributions. La première simule la réponse des grains et des joints de grains parallèles au champ électrique. La seconde en revanche décrit le comportement des joints de grains perpendiculaires au champ électrique.



**Figure 28 – Schéma des circuits équivalents pour un matériau polycristallin dans le modèle des briques élémentaires (Brick Layer Model).**

Soient  $\sigma_G$  et  $\sigma_{JG}$  les conductivités respectives des grains et des joints de grains. Si le mécanisme de conductivité est identique dans les grains et les joints de grains, nous avons les relations suivantes :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{JG\parallel}} + \frac{1}{R_G} = \frac{A}{L} \left\{ \frac{2g}{G} \sigma_{JG} + \sigma_G \right\} \quad \text{soit} \quad \sigma_1 = \left\{ \frac{2g}{G} \sigma_{JG} + \sigma_G \right\} \quad \text{Équation 11-}$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{JG\perp}} = \frac{A}{L} \left\{ \frac{G}{g} \sigma_{JG} \right\} \quad \text{soit} \quad \sigma_2 = \left\{ \frac{G}{g} \sigma_{JG} \right\} \quad \text{Équation 12-}$$

Nous en déduisons la relation :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{R_2}{R_1} = 2 \left( \frac{g}{G} \right)^2 + \left( \frac{g}{G} \right) \frac{\sigma_G}{\sigma_{JG}} \quad \text{Équation 13-}$$

Cette dernière équation reflète le fait que les résistances  $R_1$  et  $R_2$  dépendent à la fois des propriétés physiques ( $\sigma_G/\sigma_{JG}$ ) et microstructurales ( $g/G$ ) du matériau. Dans la plupart des cas,  $\sigma_G > \sigma_{JG}$  et  $g \ll G$ , on obtient par conséquent :

$$\sigma_1 = \sigma_G \quad \text{Équation 14-}$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{R_2}{R_1} = \left( \frac{g}{G} \right) \frac{\sigma_G}{\sigma_{JG}} \quad \text{Équation 15-}$$

Les deux contributions (grains et joints de grains) apparaissent comme deux demi-cercles distincts dans un diagramme de Nyquist si **(i)**  $R_1$  et  $R_2$  sont du même ordre de grandeur et **(ii)** leurs fréquences caractéristiques sont sensiblement différentes (cf. §IV-4.2).

La mesure de la conductivité des grains dans les matériaux ne nécessite aucune connaissance de la microstructure de ce dernier. A l'inverse, le calcul de la conductivité de joints de grains demande une connaissance des tailles de grains ( $G$ ) et de l'épaisseur des joints de grains ( $g$ ). Néanmoins, en l'absence de ces informations, le rapport  $g/G$  peut être estimé à partir de la réponse diélectrique du matériau. En effet, une capacité peut être calculée à partir des circuits équivalents utilisés. La capacité pour un circuit équivalent ( $R \parallel CPE$ ) s'écrit :

$$C = \frac{1}{R\omega_0} = \frac{1}{R \frac{1}{(RY_0)^{1/p}}} = Y_0^{\frac{1}{p}} R^{(\frac{1}{p}-1)} \quad \text{Équation 16-}$$

où  $\omega_0$  est la fréquence caractéristique,  $R$  la résistance,  $Y_0$  la pseudo-capacité et  $p$  l'exposant déterminant l'angle de phase  $\beta$  dans le cas d'un élément à phase constante (CPE).

En raison de la géométrie non-favorable des joints de grains parallèles, la capacité  $C_1$  associée au domaine haute fréquence devrait être presque entièrement attribuée aux grains et  $C_2$  (capacité à basse fréquence) devrait être entièrement due aux joints de grains perpendiculaires au champ électrique.

$$C_1 \approx C_G = \frac{A}{L} \varepsilon_G \varepsilon_0 \quad \text{Équation 17-}$$

$$C_2 \approx C_{JG\perp} = \frac{A}{L} \frac{G}{g} \varepsilon_{JG} \varepsilon_0 \quad \text{Équation 18-}$$

#### IV-4.2. Evolution des formes des diagrammes d'impédance

Dans nos études précédentes sur les composés LSZO, nous avons vu que la contribution des grains et des joints de grains étaient parfois indissociables (présence d'un seul demi-cercle). Dans la suite, nous supposerons que les constantes diélectriques des grains et des joints de grains sont identiques. Afin de présenter les différentes formes des diagrammes d'impédance, on choisit de façon arbitraire une épaisseur  $g$  de 2 nm pour les joints de grains. Ce choix s'appuie sur les travaux de Haile [23], qui a évalué des épaisseurs de joints de grains comprises entre 1.9 nm et 3.3 nm pour un frittage de longue durée à haute température du composé BaCeO<sub>3</sub> dopé au gadolinium.

Afin de faciliter les simulations, le facteur géométrique  $A/L$  est pris égal à 1 et le dipôle CPE est remplacé par une capacité. Les Équation 16 à Équation 18 s'écrivent alors :

$$C_2 = \frac{G}{g} C_1 \quad \text{Équation 19-}$$

$$R_1 = \frac{1}{\sigma_G} \quad \text{Équation 20-}$$

$$R_2 = \frac{g}{G} \times \frac{1}{\sigma_{JG}} \quad \text{Équation 21-}$$

- **Cas n°1 : paramètres fixés  $\Rightarrow \sigma_G = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $G = 100 \text{ nm}$  et  $C_1 = 10^{-9} \text{ F}$**

La Figure 29 présente l'évolution de la forme des diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist en fonction de la conductivité des joints de grains. Une diminution de la conductivité des joints de grains laisse apparaître un demi-cercle supplémentaire correspondant à leur contribution. Cependant, une faible différence de conductivité entre  $\sigma_G$  et  $\sigma_{JG}$  ne permet pas de distinguer les deux demi-cercles.

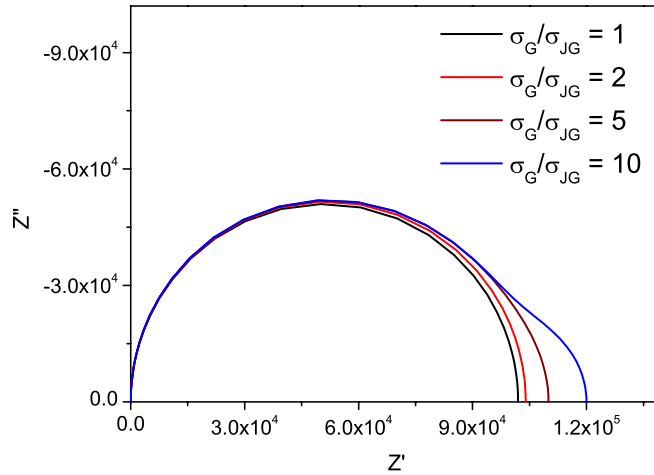
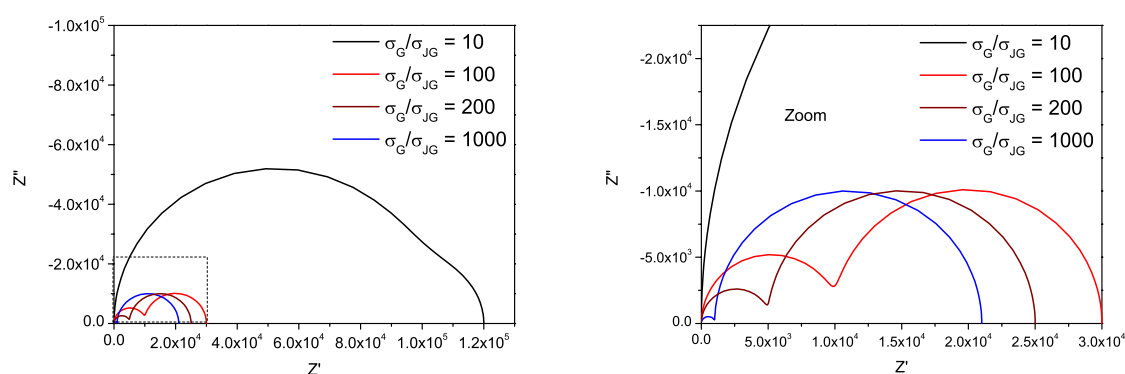


Figure 29 - Simulation des spectres d'impédance en fonction de  $\sigma_G/\sigma_{JG}$

- **Cas n°2 : paramètres fixés  $\Rightarrow \sigma_{JG} = 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $G = 100 \text{ nm}$  et  $C_1 = 10^{-9} \text{ F}$**

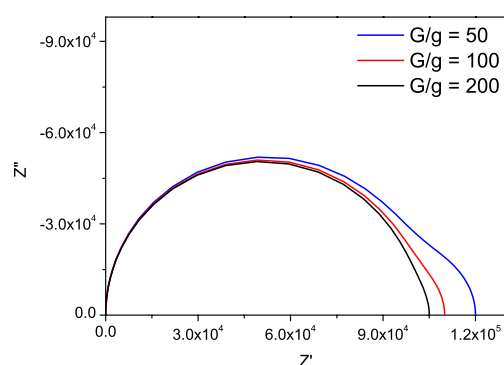
La Figure 30 représente l'évolution de la forme des diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist en fonction de la conductivité des grains, la conductivité des joints de grains étant fixée. Une augmentation de la conductivité des grains réduit très rapidement le demi-cercle à haute fréquence correspondant à la contribution des grains.



**Figure 30 - Simulation des spectres d'impédance en fonction de  $\sigma_G/\sigma_{JG}$  (un zoom est affiché sur la figure de droite).**

– **Cas n°3 : paramètres fixés  $\Rightarrow \sigma_{JG} = 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $\sigma_G = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $C_1 = 10^{-9} \text{ F}$**

La Figure 31 représente l'évolution de la forme des diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist en fonction du rapport entre les tailles de grains et l'épaisseur des joints de grains. Une augmentation de taille des grains ou une diminution des épaisseurs des joints des grains permet d'occulter la contribution des joints de grains : un seul demi-cercle est alors observable.



**Figure 31 - Simulation des spectres d'impédance en fonction de  $G/g$**



### IV-4.3. Résultats

#### IV-4.3.1. Forme des spectres d'impédance pour les composés LSZO

En considérant les trois situations décrites ci-dessus, un seul demi-cercle est observé pour une température de frittage par SPS inférieure à 1500°C. Au dessus de cette température, nous voyons apparaître un demi-cercle à haute fréquence correspondant à la contribution des grains. Nous sommes alors dans le cas n°2. Lors du frittage à plus haute température, on observe en plus du grossissement des grains une meilleure percolation du réseau expliquant une augmentation de la conductivité des grains.

#### IV-4.3.2. Calcul des constantes diélectriques

A partir de la capacité (ou pseudo-capacité  $Y_0$ ), il est possible de calculer la constante diélectrique à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon' = \frac{CL}{\varepsilon_0 A} \quad \text{Équation 22-}$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide ( $8,8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ). Le Tableau 10 donne les constantes diélectriques calculées à partir des données expérimentales. Les composés dopés au Ca (SPS-1500(Ca)) présentent une constante un peu plus petite que celle du composé dopé au strontium (SPS-1500). La méthode de frittage HP donne la valeur la plus faible parmi tous les échantillons testés. Toutes ces valeurs sont comparables à celle trouvées par Farid et al. pour le composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopé au vanadium [24]. On peut donc affirmer que le « layer brick model » s'applique bien à nos matériaux  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

**Tableau 10- Constantes diélectriques.**

Nom	$\varepsilon$ sous atmosphère sèche ( $\text{Fm}^{-1}$ )	$\varepsilon$ sous atmosphère humide ( $\text{Fm}^{-1}$ )
HP-1500	$1061 \pm 7$	-
SPS-1500 (Ca)	$1253 \pm 141$	$1110 \pm 69$
SPS-1500 (combustion)	$1710 \pm 17$	$1737 \pm 21$
SPS-1500 (Sr)	$1475 \pm 119$	$1346 \pm 81$
SPS-1200T	$1074 \pm 78$	$1070 \pm 64$
SPS-1200P	$1836 \pm 243$	$1782 \pm 203$
SPS-1500	$1310 \pm 145$	$1280 \pm 268$
SPS-1600	$1207 \pm 217$	$1191 \pm 169$
SPS-1700	$1216 \pm 240$	$1256 \pm 244$
SPS-1850	$2845 \pm 76$	$2989 \pm 168$

Les différences de constantes diélectriques varient selon les méthodes de frittage. Une explication possible de ces différences peut être attribué à une inhomogénéité de la stoechiométrie en oxygène dans le cœur des pastilles.

#### IV-4.3.3. Comparaison de la conductivité des grains et des joints de grains

Bien que les contributions des grains et des joints de grains soient également visibles sur la pastille SPS-1600, il s'avère très difficile de déterminer avec précision la valeur de la résistance à haute fréquence. Par conséquent, nous ne nous intéresserons qu'aux conductivités des grains et joints de grains pour les composés SPS-1700 et SPS-1850. La Figure 32 trace les évolutions des conductivités relatives aux grains et aux joints de grains sous atmosphères sèche et humide. Nous voyons clairement sur la Figure 32a que la simulation de la conductivité des grains dans le cas de la pastille SPS-1700 conduit à deux droites d'Arrhénius (donnant respectivement des énergies d'activation de 0.67 eV à haute température et 1.26 eV à basse température). Par un manque de temps évident, cette expérience n'a pas pu être vérifiée une seconde fois : la pastille frittée à 1700° C a été analysée dans la foulée en microsonde nucléaire. Ce point mérite donc une vérification.

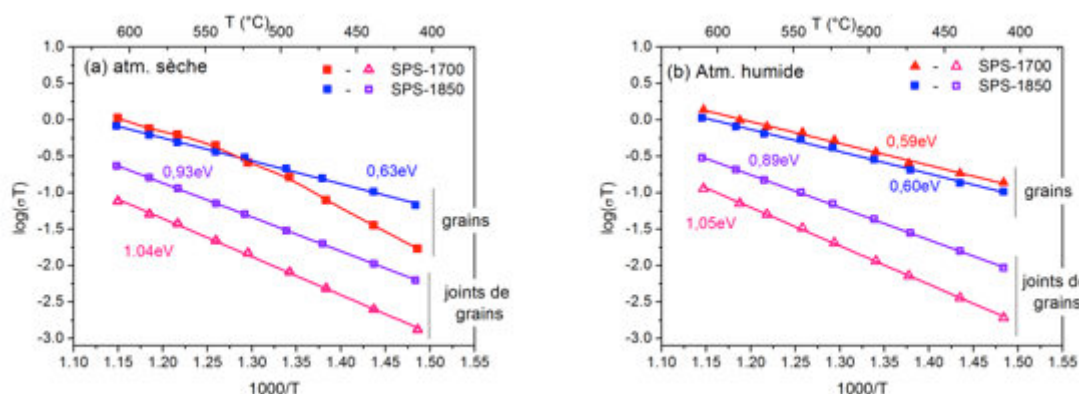


Figure 32- Evolutions des conductivités des grains et des joints de grains pour les pastilles SPS-1700 et SPS-1850 en atmosphères (a) sèche et (b) humide.

Par ailleurs, les conductivités des joints de grains semblent identiques quelque soit l'atmosphère considérée.

## **IV-5. Résumé et conclusions**

Nous avons vu que le choix de la méthode d'élaboration influence fortement les propriétés électriques d'un matériau de même composition chimique. En effet, le matériau synthétisé par coprécipitation présente de meilleures conductivités que ceux obtenus par combustion, et ceci pour une teneur en strontium identique et des tailles de grains semblables. Les diagrammes d'impédance expérimentaux ont été simulés en utilisant deux circuits équivalents différents : 3 (R // CPE) en séries pour la synthèse par combustion et seulement 2 (R // CPE) en séries pour la synthèse par coprécipitation. Il semblerait, compte tenu des autres mesures effectuées, que le strontium ait tendance à précipiter partiellement dans les joints de grains, le reste du dopant formant une solution solide  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Nous avons également mis en évidence que la concentration et la nature du cation dopant jouent un rôle sur les propriétés électriques : un oxyde plus basique sera préféré.

Afin d'étudier l'effet de la taille de grains sur les propriétés de conductivité ionique, plusieurs pastilles de compacité et / ou tailles de grains différentes ont été préparées notamment par frittage flash. Dès que la densification de la pastille est atteinte, il n'a pas été possible de continuer le processus de frittage ou de recuire la pastille ultérieurement afin de grossir les grains : une décomposition en surface du matériau est alors observée par diffraction des rayons X. Les frittages ont été réalisés avec des poudres ayant des tailles de grains différentes. Selon la taille de grains, 2 ou 3 circuits équivalents (R // CPE) en séries ont été utilisées pour simuler les diagrammes d'impédance. De façon évidente, une bonne densification du matériau est primordiale pour avoir une bonne conductivité ionique. L'apparition du troisième circuit (R // CPE) est peut être synonyme de la présence de strontium dans les joints de grains en accord avec les simulations réalisées sur une pastille ayant subi une décomposition de surface lors du processus de frittage. Malheureusement, les analyses de microscopie en transmission n'ont pas permis de mettre en évidence ce phénomène.

Les conductivités observées sont toujours améliorées sous atmosphère humide, confirmant les mécanismes de conduction protonique. Les énergies d'activation calculées à partir de la loi d'Arrhénius sont du même ordre de grandeur quelque soit l'atmosphère considérée excepté pour la pastille SPS-1500.

## IV-6. Références bibliographiques

- [1] A. Hammou, S. Georges, *Electrochimie Des Solides Exercices Corrigés Avec Rappels de Cours*, 2011.
- [2] S. Rahman, *Synthesis, Structure and Proton Conduction of Substituted BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> Perovskites*, Doctoral thesis, Chalmers University of Technology, 2013.
- [3] M.E. Orazem, B. Tribollet, in: *Electrochem. Impedance Spectrosc.*, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 233–263.
- [4] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6218–6227.
- [5] D. Johnson, *Scribner Assoc. Inc* (2000).
- [6] Q.A. Islam, S. Nag, R.N. Basu, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3103–3107.
- [7] K.D. Kreuer, *Solid State Ion.* 125 (1999) 285–302.
- [8] T. Omata, M. Takagi, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E590–E594.
- [9] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [10] S.J. Skinner, J.A. Kilner, *Mater. Today* 6 (2003) 30 – 37.
- [11] C.E. Baumgartner, R.H. Arendt, C.D. Iacovangelo, B.R. Karas, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2217–2221.
- [12] K.A. Furøy, R. Haugsrud, M. Hänsel, A. Magrasó, T. Norby, *Solid State Ion.* 178 (2007) 461–467.
- [13] S. Ricote, N. Bonanos, *Solid State Ion.* 181 (2010) 694–700.
- [14] D. Wiedenmann, L. Keller, L. Holzer, J. Stojadinović, B. Münch, L. Suarez, B. Fumey, H. Hagedorfer, R. Brönnimann, P. Modregger, M. Gorbar, U.F. Vogt, A. Züttel, F.L. Mantia, R. Wepf, B. Grobety, *AIChE J.* 59 (2013) 1446–1457.
- [15] N.M. Beekmans, L. Heyne, *Electrochimica Acta* 21 (1976) 303–310.
- [16] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657–2670.
- [17] T. van Dijk, A.J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi A* 63 (1981) 229–240.
- [18] H. Näfe, *Solid State Ion.* 13 (1984) 255–263.
- [19] N.J. Kidner, Z.J. Homrighaus, B.J. Ingram, T.O. Mason, E.J. Garboczi, *J Electroceram* 14 (2005) 283–291.
- [20] J.-H. Hwang, D.S. McLachlan, T.O. Mason, *J. Electroceramics* 3 (1999) 7–16.
- [21] S.M. Haile, D.L. West, J. Campbell, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1576–1595.
- [22] O. Lacroix, K. Rahmouni, A. Sirat, H. Takenouti, C. Deslouis, M. Keddad, B. Sala, *J. Power Sources* 270 (2014) 506–515.
- [23] S.M. Haile, D.L. West, J. Campbell, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1576–1595.
- [24] M.A. Farid, M.A. Asghar, M.N. Ashiq, M.F. Ehsan, M. Athar, *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 405–410.



## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était d'identifier le chemin de conduction des protons et d'étudier l'impact de la nanostructuration sur ce dernier. Dans cet optique, nous avons choisi le matériau modèle  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de structure pyrochlore. L'introduction de lacune en oxygène par ajout d'un dopant (substitution du cation  $\text{La}^{3+}$  par des cations  $\text{Sr}^{2+}$ ) permet d'améliorer les propriétés de conductivité protonique. Sur la base d'un travail bibliographique, ces matériaux à structure pyrochlore sont de potentiels candidats comme matériaux d'électrolyte solide dans les piles PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell). En effet, la conduction protonique a été observée pour la première fois par Shimura dans des composés de formulation  $\text{Ln}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-\delta}$  [1].

L'étude de l'impact de la nanostructuration des matériaux sur le chemin de diffusion a été menée à l'aide d'une approche multi-échelle. En effet, des techniques telles que la diffraction des rayons X et les méthodes spectroscopiques (Raman et EELS) ont permis de regarder à l'échelle nanométrique la structure cristallographique des matériaux. Par la suite, les analyses par faisceau d'ions ont permis de sonder à l'échelle micrométrique la localisation des atomes d'hydrogène mis en jeu lors du processus de conduction protonique. Et enfin, la spectroscopie d'impédance complexe a donné des informations à l'échelle macroscopique des propriétés de conductivité.

Afin d'obtenir différentes morphologies des matériaux (forme et taille des particules), plusieurs voies de synthèses ont été employées (synthèse par voie solide et 3 synthèses par chimie douce). Compte tenu des temps de recuit très longs nécessaires pour la formation du matériau pyrochlore  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ , la synthèse par voie solide n'a pas été poursuivie. De plus, la présence résiduelle d'impuretés telles que  $\text{La}(\text{OH})_3$  ou  $\text{SrZrO}_3$  était systématiquement observée. La synthèse hydrothermale a permis d'obtenir à  $800^\circ\text{C}$  une phase s'indexant dans une maille fluorine déficitaire en oxygène ( $a=5.3201(7)$  Å, groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). Cependant dès que la poudre est recuite à  $1500^\circ\text{C}$ , des impuretés non identifiées sont observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Ces impuretés sont sans doute présentes sur le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour la poudre synthétisée à  $800^\circ\text{C}$ . Ces dernières sont très probablement cachées dans les raies très larges des pics de Bragg (largeur rendant compte du caractère nanométrique des poudres obtenues). Afin d'obtenir des matériaux exempt d'impuretés, des modifications aux protocoles de synthèse auraient été nécessaires (dilution, ajustement du pH, temps de réaction,...). Toutefois, le faible rendement de la réaction (environ 43%) nous a conduit à abandonner cette voie de synthèse. Les deux autres voies de synthèse par chimie douce (synthèse par combustion en utilisant la glycine comme fuel et la synthèse par coprécipitation en utilisant l'acide oxalique comme agent complexant) ont permis d'obtenir des poudres nanométriques de structure complexe.

En effet, le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisée à basse température (800°C) par coprécipitation est indexé dans une maille fluorine en accord avec différentes études [2–4]. L'étude en température de ce composé (jusque 1500°C) montre l'apparition des pics de Bragg impairs sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Ces pics n'apparaissent pas si on effectue un recuit plus long à 800°C. L'intensité de ces pics de Bragg augmentent au cours des recuits en température. Des affinements Rietveld ont été réalisés en utilisant un mélange des structures fluorine et pyrochlore. Ces affinements n'étaient pas satisfaisants : les pics de Bragg des raies impaires (111,311,331,511 et 531) sont mal simulés. Le même phénomène a été observé sur les poudres issues des synthèses par combustion. La seule différence entre ces deux méthodes d'élaboration concerne les tailles de grains obtenues : les tailles des cristallites évaluées à partir de la loi de Hall-Williamson sont plus petites pour les matériaux élaborés par combustion (13 nm contre 48 nm pour  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ).

Afin de résoudre la structure du matériau  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à basse température, des études complémentaires permettant de sonder la symétrie et l'ordre local de la structure ont été réalisées sur le matériau synthétisé par coprécipitation à 800°C. En spectroscopie Raman, la théorie des groupes prévoit un seul mode actif pour le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (structure fluorine) tandis que 6 six modes sont attendus pour les oxydes pyrochlores (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ). Quelle que soit la température de recuit, les spectres Raman obtenus sont composés de 4 bandes d'absorption. Bien que deux bandes ne soient pas visibles, les spectres obtenus correspondent bien à une structure pyrochlore de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . L'élargissement des bandes observées à basse température peut être attribué à un désordre cationique et anionique [5]. De plus, la spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS) réalisée au seuil L du zirconium a permis de vérifier l'environnement direct du zirconium : ce dernier est en environnement octaédrique à 800°C. En effet, Blanchard *et al.* ont montré que l'intensité des bandes autour de 2200 eV (correspondant aux transitions de l'électron  $2p_{3/2}$  dans un état de  $t_{2g}$  et un état de  $e_g$ ) est très sensible aux changements dans l'environnement de coordination de l'atome de zirconium [6,7]. Nous avons comparé la forme et l'intensité de ces bandes pour notre échantillon à 800°C et un matériau  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de structure pyrochlore nous servant de référence. Aucune différence n'a été observée. La structure fluorine où le lanthane et la zirconium se trouve en coordinance VIII est donc à exclure.

Le calcul des facteurs de structure des pics de Bragg impairs a été réalisé en envisageant la possibilité que les atomes d'oxygène occupent les sites  $48f(u, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ ,  $8b(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$  mais aussi le site  $8a(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$ . Nous avons déduit trois possibilités permettant de diminuer les intensités des pics de Bragg d'indice de Miller impair :

- *Un désordre cationique* : mélange des atomes de lanthane et de zirconium dans les sites  $16c$  et  $16d$ .
- *Un désordre anionique* : occupation partielle du site  $8a$ , site non occupé dans une structure pyrochlore parfaitement ordonnée.
- *La position de l'atome d'oxygène situé dans le site  $48f$*  influe également sur l'intensité des pics de Bragg impairs et annule le terme provenant de l'occupation du site  $48f$  si  $u=0.375$  (position de l'atome d'oxygène dans la structure fluorine)

Par conséquent, nous avons réalisé les affinements Rietveld en tenant compte de ces derniers paramètres. Seul un désordre cationique a été mis en évidence (pas d'oxygène identifié dans les sites  $8a$  et  $u \approx 0.333$ ). Nous sommes en attente des diagrammes de diffraction des neutrons pour confirmer ces structures désordonnées à basse température.

Afin d'étudier les propriétés de conductivité ionique de ces matériaux, les poudres obtenues par combustion et par coprécipitation ont été densifiées par frittage conventionnel (pressage uniaxiale à froid et sous charge, pressage isostatique sous vide). Ces méthodes de frittage génèrent des frittés avec une densité relative insuffisante pour les études par spectroscopie d'impédance complexe (<70%). De plus, les recuits thermiques à 1500°C réalisés dans le but d'améliorer la densification ont conduit à un phénomène de décomposition de surface des pastilles avec une recristallisation de strontium en surface. Cependant, après polissage de la surface, une seule phase pyrochlore est observée par diffraction des rayons X. Les méthodes par frittage flash (ou SPS) sont connues pour la rapidité du processus de densification. Ceci nous a permis de nous affranchir d'une part du phénomène de décomposition de surface survenu lors des recuits des pastilles frittées par les méthodes conventionnelles, mais aussi de limiter la croissance granulaire ayant lieu lors du frittage. Plusieurs protocoles de densification par SPS (température, pression, temps) ont été choisis afin d'obtenir des compacités et des morphologies des grains différentes. Les résultats obtenus sur les échantillons frittés par SPS selon les conditions de frittage choisies montrent qu'ils sont plus denses et possèdent des microstructures plus fines que celles obtenues par un frittage conventionnel. Il a ainsi été possible d'obtenir deux pastilles d'environ 80 nm de tailles de cristallites avec des densités relatives de 73% et 80%, puis tout un lot de pastilles denses (96% de densification) avec des tailles de cristallites comprises entre 100 nm et 230 nm. Il est à noter que quel que soit le protocole de frittage utilisé, les matériaux frittés par SPS présentent une structure pyrochlore parfaitement ordonnée.



Les analyses par faisceaux d'ions, réalisées à l'échelle micrométrique, ont permis de caractériser l'hydrogène contenu dans nos matériaux. C'est une méthode originale permettant d'obtenir des informations locale et quantitative de tous les éléments présents dans l'échantillon analysé (ici La, Zr, Sr, O et H). Nous avons observé le phénomène de décomposition de surface pour les pastilles frittées par frittage conventionnel. En effet, les cartographies des éléments montrent un enrichissement en strontium sur la surface des échantillons.

Afin de localiser et quantifier l'hydrogène incorporé dans les céramiques pyrochlore de composition  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$ . Par la suite, plusieurs pastilles ont été hydratées par recuit thermique sous atmosphère humide (pression de vapeur saturante de l'eau à 37° soit  $\approx 6\%$  d'humidité). Les interprétations des spectres RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont permis de remonter à la composition élémentaire de la surface des échantillons denses préalablement hydratés. Si un changement de composition a lieu pendant l'étape d'hydratation (hydrolyse), le signal RBS correspondant aux éléments lourds (La et Zr) serait dégradé : (observation de marches arrondies) et / ou une ségrégation de certains éléments engendrant des surconcentrations locales visibles à l'aide de ce type d'analyse. Aucun phénomène d'hydrolyse n'a été mis en évidence après le processus d'hydratation des matériaux.

Les analyses en utilisant la technique ERDA (Elastic Recoil Diffusion Analysis) ont permis de doser la teneur en hydrogène et de tracer les profils en hydrogène. La concentration en hydrogène dépend au premier ordre de la compacité de la pastille. La présence de porosités ouvertes semble être responsable d'un excès de protons dans la composition globale du matériau. Dans le cas du frittage SPS, la température de frittage n'influence pas la teneur finale en hydrogène, et les valeurs obtenues sont en parfait accord avec le nombre de lacunes d'oxygène introduit lors du dopage en Sr ( $x=0.05$ ).

Les analyses effectuées lors d'expériences en désorption indiquent un départ homogène des protons lors des recuits à 400°C et 500°C. A partir de 600°C, on observe une surconcentration en surface résultant probablement d'une compétition entre la conduction par voie oxyde et la conduction protonique. Ce phénomène reste encore à élucider.

Afin d'étudier les comportements électriques des matériaux densifiés, les échantillons sont mesurés sous atmosphères sèche et humide par spectroscopie d'impédance complexe. Les formes des spectres d'impédance dépendent de la méthode d'élaboration choisie ainsi que de la méthode de frittage utilisée (frittage conventionnel ou SPS puis des conditions de frittage). En effet, trois circuits équivalents (R//CPE) sont nécessaires pour simuler le diagramme de Nyquist de la pastille issue de la synthèse par combustion contre seulement deux (R//CPE) pour la pastille issue de la synthèse par coprécipitation et ceci pour des compacités et tailles de cristallites quasiment identiques ( $\approx 96\%$  et  $\approx 100$  nm). Les conductivités de la pastille obtenue par combustion sont plus faibles que les conductivités de la pastille obtenue par coprécipitation ( $3.31 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  contre  $2.45 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

Les études réalisées sur les pastilles densifiées par frittage SPS montre une augmentation de la conductivité lorsque la taille des cristallites augmentent (pour des compacités similaires  $\approx 96\%$ ). À partir des simulation utilisant les circuits équivalents, nous voyons que les pastilles présentant des tailles de grains inférieures à 150 nm se simulent avec 2 circuits (R//CPE) tandis que 3 circuits équivalents (R//CPE) sont nécessaires pour les pastilles ayant une température de frittage  $> 1600^\circ\text{C}$ .

Les conductivités mesurées se trouvent toujours améliorées sous atmosphère humide, confirmant la conductivité protonique dans les matériaux  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). Nous avons également mis en évidence l'impact de la concentration et de la nature du cation substitué sur la conductivité. De façon évidente, plus la concentration en dopant est importante plus la conductivité est améliorée. Un cation ayant des propriétés basiques plus prononcées semble préféré (calcium versus strontium).

Suite à ces travaux de thèse, certains points doivent encore être précisés. La structure cristallographique de la pyrochlore désordonnée doit être confirmée par la diffraction des neutrons. Un second projet déposé au LLB (Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay) concerne la localisation des protons dans la charpente de la céramique pyrochlore. Ce projet a également été accepté en plus de l'étude en température du composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Il serait également intéressant d'obtenir des tailles de grains plus faibles que 100 nm (tailles des cristallites après frittage sur des matériaux totalement densifiés). Enfin l'impact de la nature du cation dopant et du site de substitution (du cation trivalent ou du cation tétravalent) peut également apporter des informations sur l'impact de la nanostructuration sur le chemin de diffusion de l'hydrogène dans ces matériaux.

### **Références bibliographiques**

- [1] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 86–88, Part 1 (1996) 685–689.
- [2] A.K. Bhattacharya, A. Hartridge, K.K. Mallick, J.L. Woodhead, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 6076–6078.
- [3] Z. Wang, G. Zhou, X. Qin, F. Zhang, J. Ai, P. Liu, S. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3951–3958.
- [4] D. Prusty, A. Pathak, A. Chintla, B. Mukherjee, A. Chowdhury, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 718–724.
- [5] B.P. Mandal, P.S.R. Krishna, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 41–45.
- [6] P.E.R. Blanchard, R. Clements, B.J. Kennedy, C.D. Ling, E. Reynolds, M. Avdeev, A.P.J. Stampfl, Z. Zhang, L.-Y. Jang, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 13237–13244.
- [7] P.E.R. Blanchard, S. Liu, B.J. Kennedy, C.D. Ling, Z. Zhang, M. Avdeev, B.C.C. Cowie, L. Thomsen, L.-Y. Jang, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14875.

## Article dans revue avec comité de lecture

- 1- *Influence of sintering methods on microstructure and ionic conductivity of  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$  synthesized by co-precipitation.*  
Solid State Ionics (I.F. 2.561), 2015, V.278, pp 181-185.
- 2- *Impact of spark plasma sintering conditions on ionic conductivity in  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  electrolyte material for intermediate temperature SOFCs.*  
Journal of the Electrochemical Society (IF 3.266), à soumettre.
- 3- *Measurements of hydrogen profiles in intermediate temperature proton conducting ceramics*  
Journal of alloys and compounds (IF 2.999), à soumettre.
- 4- *Investigating the order-disorder phase transition in  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  synthesized by coprecipitation.*  
Physical Review B (IF 3.736), à soumettre.

## Proceeding

1. *Impact of spark plasma sintering conditions on ionic conductivity in  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  electrolyte material for intermediate temperature SOFCs.*  
ECS Transaction, 2015, V.68, pp 2645-2652.

## Présentations orale et par affiche

- |                |  |
|----------------|--|
| <b>09/2014</b> | <b>E-MRS Fall Meeting 2014 - Varsovie (Pologne)</b><br><u>Communication orale</u> <ul style="list-style-type: none"><li>- Probing hydrogen profile in <math>\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7</math> pyrochlore structure</li><li>- Prix : The Best Student Presentation in Synposium H</li></ul>   |
| <b>07/2015</b> | <b>Congrès 2015 de la Société Chimique de France, Lille (France)</b><br><u>Communication poster</u> <ul style="list-style-type: none"><li>- Multiscale characterizations of proton conduction in <math>\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}</math> electrolyte for protonic ceramic fuel cells</li><li>- Prix: Bourse de participation</li></ul> |
| <b>07/2015</b> | <b>ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion &amp; Storage with SOFC-XIV</b><br><u>Communication orale</u> <ul style="list-style-type: none"><li>- Measurements of hydrogen diffusion coefficients in intermediate temperature proton conducting ceramics</li></ul>  |





CentraleSupélec

**THÈSE**  
présentée par

**Da HUO**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

**Spécialité : Science de l'ingénieur**

**Laboratoire d'accueil : Laboratoire d'Etude des Eléments Légers  
(CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE/LEEL) et Laboratoire de Recherche Conventionné  
CARactérisation des Matériaux pour l'Energie Nucléaire (CEA/DEN/DANS et  
CentraleSupélec, SPMS/LRC CARMEN)**

**ANNEXES**

**Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène  
étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau  
pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopé Sr**

**Soutenue le : 25 septembre 2015**

**Devant un jury composé de :**

<b>Pr. Rose-Noëlle Vannier</b>	Professeur à l'ENSCL, Lille	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Xavier Deschanel</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Marcoule	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Léo Mazerolles</b>	Directeur de recherche CNRS, Thiais	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Hichem Dammak</b>	Professeur à l'ECP, Chatenay-Malabry	<b>Président-Examineur</b>
<b>Dr. David Simeone</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Saclay	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Dr. Suzy Surblé</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Saclay	<b>Encadrante</b>
<b>Dr. Gianguido Baldinozzi</b>	Directeur de recherche à l'ECP, Chatenay-Malabry	<b>Membre invité</b>
<b>Dr. Hicham Khodja</b>	Ingénieur-chercheur CEA, Saclay	<b>Membre invité</b>



# Sommaire

<b>ANNEXE 1 : Synthèse des matériaux pyrochlores.....</b>	<b>169</b>
<b>1-1. Récapitulatif des produits chimiques .....</b>	<b>170</b>
<b>1-2. Principe de la synthèse hydrothermale .....</b>	<b>171</b>
<b>1-3. Les différents modes de combustion .....</b>	<b>172</b>
 <b>ANNEXE 2 : Moyens d'investigation mis en œuvre .....</b>	 <b>173</b>
<b>2-1. Détermination structurale.....</b>	<b>174</b>
2-1.1. Principe .....	174
2-1.2. Affinement des diagrammes de diffraction de poudre .....	175
<b>2-2. Caractérisations physico-chimiques.....</b>	<b>177</b>
2-2.1. Spectroscopie Raman.....	177
2-2.2. Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS) .....	178
2-2.3. Courbe de vapeur saturante de l'eau.....	179
2-2.4. Montage de la microsonde nucléaire .....	180
 <b>ANNEXE 3 : Paramètres caractéristiques extraits des mesures de spectroscopie d'impédance .....</b>	 <b>181</b>





**ANNEXE 1 :**  
**Synthèse des matériaux pyrochlores**

**1-1. Récapitulatif des produits chimiques**

Le Tableau 1 liste les précurseurs employés au cours de différentes études.

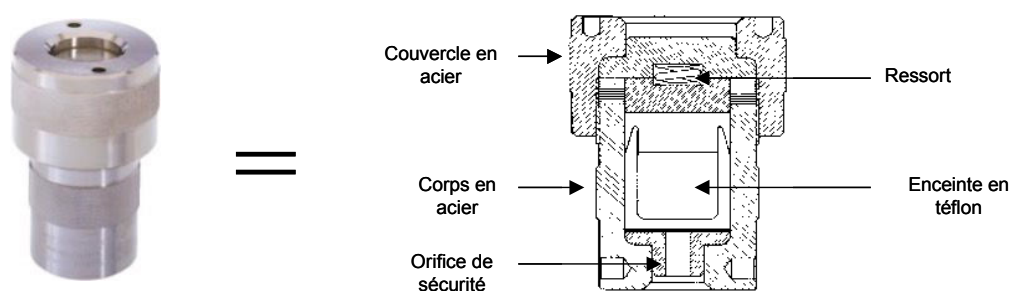
**Tableau 1- Récapitulatif des différents produits employés au cours de différentes études.**

Nom	Formule	Fournisseur	M (g/mol)	Qualité
Oxyde de lanthane	$\text{La}_2\text{O}_3$	Aldrich	325.81	99.99%
Nitrate de lanthane hexahydraté	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	433.01	99.999%
Oxychlorure de zirconium octahydraté	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	322.25	$\geq 99.5\%$
Nitrate de Strontium	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	211.63	99+%
Ammoniaque (28% dans l'eau)	$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	35.05	
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	Sigma-Aldrich	40.00	99.99%
Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Sigma	75.07	$\geq 99\%$
Chlorure de calcium dihydraté	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Labosi	147.02	$\geq 99.5\%$
Acide oxalique dihydraté	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VWR Prolabo	126.07	Normapur

## 1-2. Principe de la synthèse hydrothermale

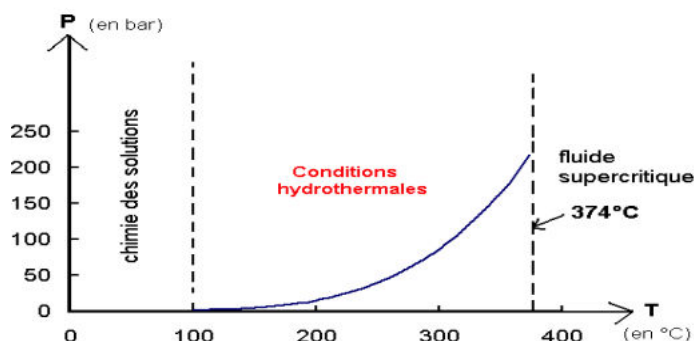
La synthèse en conditions hydro- ou solvothermales s'effectue en enceinte close à température et pression relativement élevées. Cette configuration particulière influe sur le comportement du solvant en provoquant notamment une baisse de sa viscosité. La solubilité des espèces est ainsi augmentée et leur diffusion en solution facilitée. Ces deux conséquences contribuent à une meilleure réactivité des espèces ensemble et donc à une croissance plus rapide des cristaux.

Il est néanmoins nécessaire de distinguer les conditions dites « dures » de celles dites « douces ». Les premières se rapprochent des conditions géologiques avec des températures comprises entre 250°C et 800°C et des pressions pouvant atteindre 2000 bars. Elles furent celles appliquées lors des premières tentatives de synthèse de zéolithes. Les secondes correspondent à des températures plus faibles, entre 100°C et 200°C, et à une pression autogène (pression créée par la vapeur d'eau générée lors du chauffage). Dans ces cas-là, on utilise communément des récipients en Téflon qui se ferment hermétiquement et qu'on introduit par la suite dans une bombe à digestion acide de type Parr (Figure 1)



**Figure 1- Schéma de la bombe à digestion de type Parr**

Les conditions hydrothermales correspondent aux températures et aux pressions supérieures à 100°C et 1 bar respectivement (Figure 2).

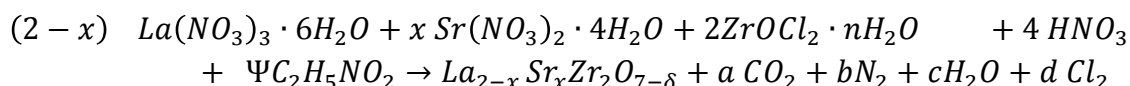


**Figure 2- Synthèse en conditions hydrothermales**

### 1-3. Les différents modes de combustion

La synthèse par combustion ou Self propagating High température Synthesis (SHS) est une méthode particulièrement adaptée pour la production de matériaux réfractaires de points de fusion élevés tels que les céramiques, les intermétalliques ou encore les composites [1]. Il s'agit d'utiliser la chaleur produite par une réaction d'oxydo-réduction entre des sels de nitrate et un fuel organique (acide citrique, glycine, urée, etc.). Selon le rapport entre le comburant et le fuel (C/F), différents modes de combustion sont observés. La propagation de la chaleur est alors soit étouffé (C/F < 1) soit exacerbé (C/F > 1). Compte tenu de la présence de molécules d'eau de solvation dans les précurseurs, ce rapport peut sensiblement changer et entraîner une propagation de la chaleur différente. Le précurseur de départ du sel de zirconium est un oxychlorure de zirconium. Le nombre de nitrate présent dans la solution avant la combustion doit être égale au nombre de métaux de transition, c'est pourquoi une quantité de  $\text{HNO}_3$  a été ajouté en quantité stoechiométrique pour correspondre au nombre de mole de sel de zirconium ajouté.

La réaction mise en jeu lors de nos études est :



Nous pouvons alors écrire les valences de chacun des précurseurs

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	V(La)	$3+(0+3 \times (-2)) \times 3 + 6 \times (2 \times 1 - 2) = -15$
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	V(Sr)	$2+(0+3 \times (-2)) \times 2 + 6 \times (2 \times 1 - 2) = -10$
$\text{ZrOCl}_2$	V(Zr)	$4+(-2)+2 \times (-1) = 0$
$\text{HNO}_3$	V(H)	$1+0+3 \times (-2) = -5$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	V(glycine)	$2 \times 4 + 1 \times 5 + 0 - 2 \times 2 = +9$

Pour la composition  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ , la stoechiométrie correspond à une valeur de  $\Psi$  telle que

$$(2-x) \times \text{V(La)} + x \times \text{V(Sr)} + 2 \times \text{V(Zr)} + 4 \times \text{V(H)} = \Psi \times \text{V(glycine)}$$

Ainsi pour  $x=0$ ,  $\Psi = 5.55$  et  $x=0.05$  on trouve une valeur de  $\Psi = 5.53$

[1] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Mater. Sci. Rep. 3 (1989) 277–365.

**ANNEXE 2 :**  
**Moyens d’investigation mis en œuvre**

## 1-4. Détermination structurale

La détermination structurale est une étape essentielle de caractérisation qui suit les méthodes d'élaboration des échantillons. Dans le cas de notre étude, la diffraction des rayons X a été utilisée afin de vérifier la pureté des poudres synthétisées et d'analyser les structures cristallographiques associées. Par la suite, la diffraction des neutrons nous a permis de confirmer les structures obtenues à basse température (désordre anioniques et cationiques).

### 1-4.1. Principe

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Lors de la traversée de la matière les rayons X subissent divers types d'interactions. L'interaction élastique ou diffusion cohérente (diffusion Thomson) est à l'origine de la diffraction des rayons X par la matière. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg  $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$ .

Les rayons X de laboratoire sont produits lors de l'impact d'électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique, sur une anode métallique appelée anticathode. Les données brutes d'une expérience de diffraction consistent en une liste d'intensités  $I_{hkl}$  en fonction d'une position angulaire  $\theta_{hkl}$ .

Deux diffractomètres ont été utilisés durant cette thèse. Le diffractomètre CPS (est basé sur une géométrie de type Debye-Scherrer. Le plan du porte-échantillon est horizontal, ce qui permet d'analyser des poudres sans les fixer. La source de rayon X est couplée avec un monochromateur de Ge (111) pour obtenir une longueur d'onde de Cu K $\alpha$ 1. Il est équipé d'un détecteur fixe de CPS (INEL CPS-120) qui permet d'enregistrer simultanément le diagramme entre 10° et 120° avec une résolution de 0.015°. Tous les diagrammes sont pris avec un temps de 50000 secondes (environ 14 heures).

Le diffractomètre D8 de Brucker est basé sur une géométrie de type Bragg-Brentano avec une configuration dite «  $\theta$ - $\theta$  ». L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Il est équipé d'une source qui fonctionne à 40V et 40 mA et qui fournit deux longueurs d'onde de Cu. Le détecteur Vantec enregistre les diagrammes entre 10°C et 120°C avec un pas de 0.02°. Les modes rapides sont utilisés pour identifier les impuretés des phases (6 sec/pas) et les modes longs pour les affinements des structures (20 sec/pas).

### 1-4.2. Affinement des diagrammes de diffraction de poudre

Trois types de paramètres caractérisent les diffractogrammes. Les positions des raies dépendent de la longueur d'onde utilisée et des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  de la maille cristalline qui permet d'exprimer  $d_{hkl}$ . Expérimentalement il est inévitable d'observer des déplacements de raies induits par de mauvais réglages du diffractomètre ou par des propriétés intrinsèques de l'échantillon, en particulier l'absorption. Le décentrement de l'échantillon plan est une source possible. Les intensités des raies diffractées sont données par la relation suivante pour une géométrie Bragg-Brentano.

$$I_h = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_h}{V_c} L_p |F_h|^2 = S j_h L_p |F_h|^2 \quad \text{Équation 1-}$$

où  $I_0$  = intensité du faisceau incident  
 $\lambda$  = longueur d'onde de la radiation utilisée  
 $l_s$  = hauteur de la fente du détecteur  
 $R$  = distance échantillon-détecteur  
 $\mu$  = coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon  
 $e$ ,  $m_e$  charge et masse de l'électron  
 $c$  = vitesse de la lumière  
 $j_h$  = multiplicité de la réflexion  $h$   
 $V_c$  = volume de la maille unitaire  
 $L_p$  = pour les rayons X,  $L_p$  est la combinaison de facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre.  
 $F_h$  = facteur de structure pour la réflexion  $h$   
 $S$  = facteur d'échelle

La forme des pics de diffraction dépend à la fois des paramètres instrumentaux et de la nature de l'échantillon. Le profil de diffraction est donc modélisé par une composante Gaussienne  $G$  liée à l'instrument et une composante Lorentzienne  $L$  liée à l'échantillon. La fonction de type pseudo-Voigt est utilisée par XND.

$$\Omega(2\theta) = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Équation 2-}$$

La méthode d'affinement de structure Rietveld est proposée en 1969. L'algorithme de Rietveld ajuste le diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres de déplacement) et microstructuraux (taille et déformation des cristallites). Plus précisément, le code d'affinement minimise la fonction suivante :



$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Équation 3-}$$

avec  $w_i$  le poids associé à l'intensité mesurée au  $i$ ème pas ;  $y_i$  est l'intensité mesurée au  $i$ ème pas du diagramme ;  $y_{ci}$  est l'intensité calculée au  $i$ ème pas du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{Phases} S_{\phi} \sum_{k=k_1}^K j_{\phi k} L_{p_{\phi k}} O_{\phi k} M |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k} \quad \text{Équation 4-}$$

- où  $y_{bi}$  = intensité du fond continu  
 $S$  = facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase  
 $j_k$  = facteur de multiplicité de la  $k$ ème réflexion  
 $L_{p_k}$  = facteur de Lorentz-polarisation  
 $O_k$  = facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle  
 $M$  = facteur de correction de l'absorption  
 $F_k$  = facteur de structure  
 $\Omega_{ik}$  = fonction de profil des pics qui approxime les effets des paramètres instrumentaux et, le cas échéant, d'échantillon.

La minimisation du résidu  $M$  s'effectue par la procédure des moindres carrés et plusieurs résidus sont introduits, appelés facteur d'accord  $R$ . Ils permettent de conclure sur la qualité de l'affinement :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad \text{Équation 5-}$$

$$R_{w_p} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{Équation 6-}$$

$$R_F = \frac{\sum_n |I_{obs}^{1/2} - I_{calc}^{1/2}|}{\sum_n I_{obs}^{1/2}} \quad \text{Équation 7-}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_n |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_n I_{obs}} \quad \text{Équation 8-}$$

## 1-5. Caractérisations physico-chimiques

Le Tableau 2 indique les techniques physicochimiques employées pour caractériser les matériaux pyrochlores, les appareils utilisés ainsi que les collaborations.

**Tableau 2- Appareils utilisés au cours de cette thèse**

Technique	Appareil	Collaboration
Spectroscopie Raman	Invia reflex de Renishaw	CEA/NIMBE/LAPA
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Zeiss GEMINI 1525 apparatus	CEA/DMN/SRMP
	JSM-7001F JEOL MEB-FEG	CEA/NIMBE/LAPA
Microscopie électronique à transmission (MET)	JEOL JEM-200EX 200kV	CNRS/ICMPE
MET à haute résolution (HRTEM)	TOPCON 002B microscope 200kV	CNRS/ICMPE
Spectroscopie des pertes d'énergie (EELS Electron Energy Loss Spectroscopy)	NION UltraStem 200 scanning transmission electron microscope (STEM) 100 kV	CNRS/ICMPE

### 1-5.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire ainsi que la structure d'un matériau. L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (d'origine laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion de Rayleigh, et une diffusion inélastique appelée diffusion Raman, ceci conduit à un échange d'énergie et une modification de la fréquence. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons) des atomes présents dans la matière sondée.

Un spectromètre Raman comprend : (1) une source laser, (2) un porte-échantillon, (3) une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre), (4) un spectromètre, (5) un détecteur de lumière très sensible, et (6) une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales. Le spectromètre Raman du LAPA est équipé d'une source laser de Nd : YAG émettant à 532 nm et d'un laser à solide émettant à 473 nm. Pour caractériser nos matériaux pyrochlores, nous avons utilisé le laser YAG. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à travers une microscopie optique et un objectif de  $\times 50$  ou  $\times 100$ . La taille du faisceau est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . La résolution spectrale est de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1-5.2. Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS)

La technique de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) nous est apparue très intéressante car c'est une méthode puissante d'analyse chimique et d'identification des liaisons chimiques pour chaque élément présent. Elle nous offre la possibilité de caractériser l'environnement direct du zirconium. En effet, ce dernier se trouve en coordinence VIII lorsque la structure cristallographique est une structure de type fluorine lacunaire mais en coordinence octaédrique si la structure est une structure pyrochlore. Les analyses ont été effectuées au seuil L du zirconium sur le matériau synthétisé par coprécipitation à 800°C et un échantillon de référence  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de structure pyrochlore.

En spectroscopie à perte d'énergie des électrons (EELS), le signal collecté provient des électrons incidents (accélérés par une tension de 200 000 Volts) ayant perdu une énergie  $\Delta E$  au cours de la traversée de l'échantillon. L'énergie perdue par ces électrons se trouve dissipée soit sous forme de chaleur transmise au matériau, soit dans l'émission de photons visibles, de photons X ou d'électrons Auger. Les seuils d'ionisation sont caractéristiques des éléments. Ils correspondent à la possibilité, au-delà d'une énergie critique du seuil noté  $E_s$ , d'exciter les électrons d'un niveau du cœur atomique vers tous les états vacants au-dessus du niveau de Fermi. Les énergies des seuils caractéristiques des éléments pour le composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  sont listées dans le Tableau 3. L'énergie de seuil de Zr  $L_3$  utilisé est de 2223 eV.

**Tableau 3-Energies des seuils caractéristiques des O, Zr et La**

	<b>1s<sub>1/2</sub></b> <b>K(eV)</b>	<b>2s<sub>1/2</sub></b> <b>L<sub>1</sub>(eV)</b>	<b>2p<sub>1/2</sub></b> <b>L<sub>2</sub>(eV)</b>	<b>2p<sub>3/2</sub></b> <b>L<sub>3</sub>(eV)</b>	<b>3s<sub>1/2</sub></b> <b>M<sub>1</sub>(eV)</b>	<b>3p<sub>1/2</sub></b> <b>M<sub>2</sub>(eV)</b>	<b>3p<sub>3/2</sub></b> <b>M<sub>3</sub>(eV)</b>	<b>3d<sub>3/2</sub></b> <b>M<sub>4</sub>(eV)</b>	<b>3d<sub>5/2</sub></b> <b>M<sub>5</sub>(eV)</b>
O	532	24							
Zr	17998	2532	2307	2223	431	345			
La	38925	6267	5891	5483	1362	1205	1124	849	832

Les variations de l'intensité du signal indiquent un changement possible sur la distribution des états électroniques inoccupés. Dans la zone très proche du seuil d'excitation ( $E_s - 30\text{eV}$ ), nommée la région ELNES (Energy-Loss Near-Edge Structure), les intensités peuvent varier de manière plus importante à cause de l'excitation des électrons vers les états libres les plus proches du niveau de Fermi. Ceci est une signature de la symétrie du réseau. Dans le domaine d'énergie suivant ( $E_s - 30\text{eV}$ ), nommé EXELFS (Extended Energy-Loss Fine Structure), on peut trouver les informations concernant respectivement les premiers voisins puis les suivants. Les simulations des spectres peuvent être réalisées à l'aide de multiple programme comme WIEN 2K ou FEFF8.

### 1-5.3. Courbe de vapeur saturante de l'eau

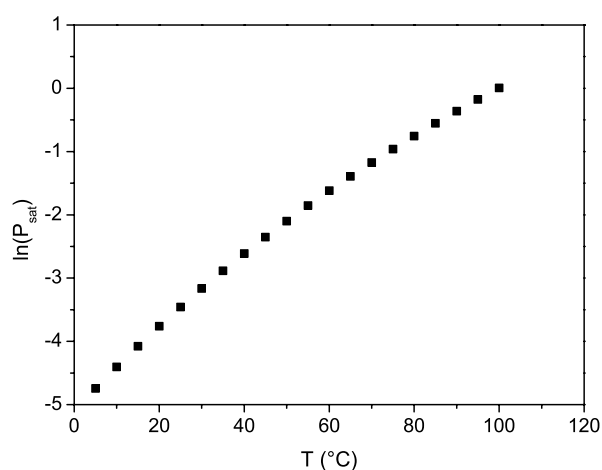
La pression de vapeur saturante à la température de l'eau (T) peut être calculée à partir de la loi de Dupré [2]:

$$\ln(P_{H_2O}) = -\frac{6640.2}{T} - 4.517 \times \ln(T) + 44.55 \text{ atm} \quad \text{Équation 9-}$$

**Tableau 4- Evolution de la pression de vapeur saturante en température**

T(°C)	T(K)	ln Psat	Psat (atm)
5	278,5	-4.745	0.0086
10	283.15	-4.404	0.0122
15	288.15	-4.0762	0.0169
20	293.15	-3.7608	0.0232
25	298.15	-3.4574	0.0315
30	303.15	-3.1652	0.0422
35	308.15	-2.8836	0.0559
40	313.15	-2.6123	0.0733
45	318.15	-2.3506	0.0953
50	323.15	-2.0981	0.1226

La pression partielle d'eau à 37° C est environ 6%.

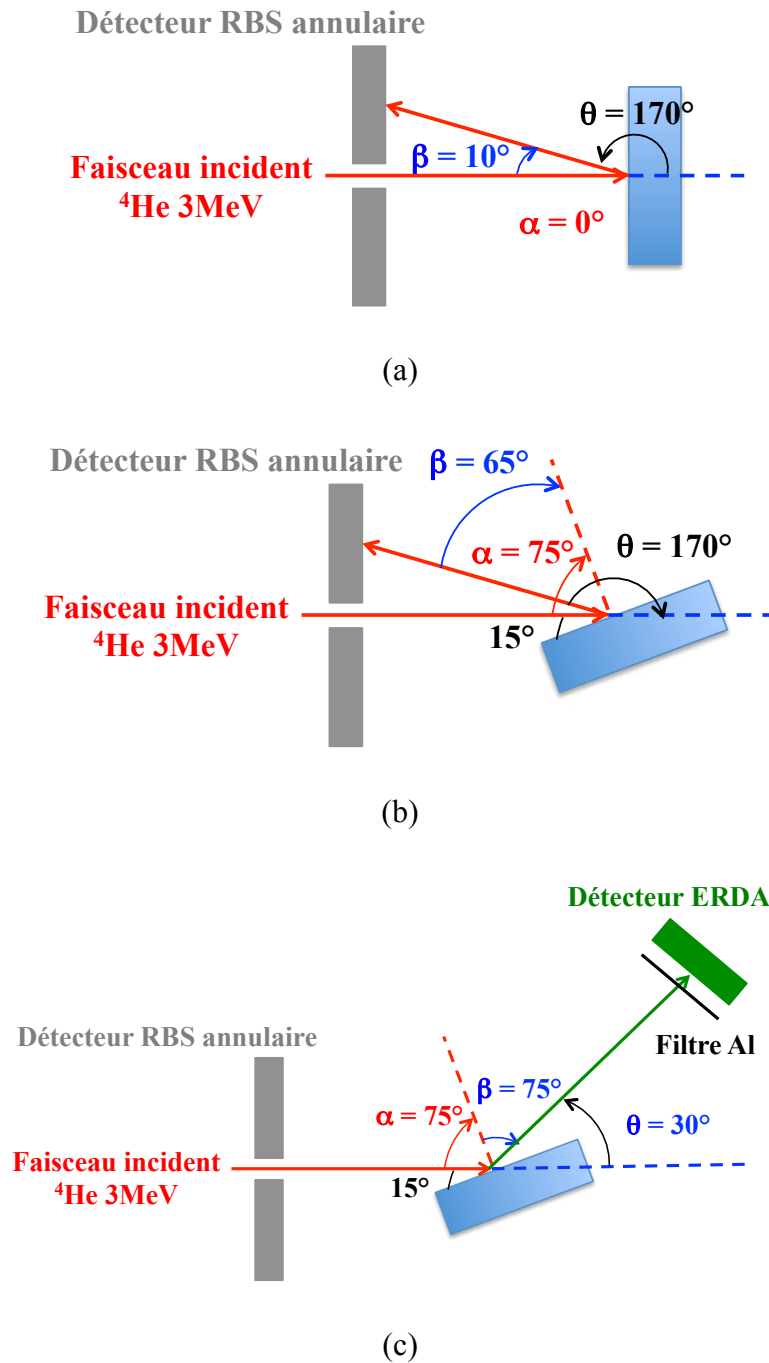


**Figure 3 – Courbe de la pression de vapeur saturante en fonction de la température.**

[2] A. Apelblat, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1191–1198.

#### 1-5.4. Montage de la microsonde nucléaire

Les figures suivantes montrent les angles utilisés dans le programme SIMNRA pour simuler les spectres RBS et ERDA en géométrie classique et en géométrie tiltée.



**Figure 4-** Les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  pour le détecteur RBS dans chaque géométrie (a) géométrie classique (b) géométrie tilté et les angles SIMNRA pour le détecteur ERDA sous incidence rasante (c)

**ANNEXE 3 :**  
**Paramètres caractéristiques extraits des mesures  
de spectroscopie d'impédance**

- Valeur  $Y_0$  (en  $F.S^{p-1}$ ) issue du résultat d'affinement CPE-T
- $f$  (en Hz) est la fréquence caractéristique de relaxation obtenue selon l'équation 5 du chapitre IV

### 1. LSZO combustion

Atmosphère sèche				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)
601	$7.62 \cdot 10^{-10}$	2710	$1.58 \cdot 10^{-7}$	179
572	$7.14 \cdot 10^{-10}$	1535	$6.42 \cdot 10^{-8}$	197
551	$6.30 \cdot 10^{-10}$	1057	$2.00 \cdot 10^{-8}$	221
523	$6.38 \cdot 10^{-10}$	538	$2.00 \cdot 10^{-8}$	114
500	$6.62 \cdot 10^{-10}$	338	$2.00 \cdot 10^{-8}$	74

Atmosphère humide				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)
602	$6.60 \cdot 10^{-10}$	4223	$3.07 \cdot 10^{-8}$	919
573	$6.66 \cdot 10^{-10}$	2565	$2.49 \cdot 10^{-8}$	568
551	$6.59 \cdot 10^{-10}$	1736	$2.49 \cdot 10^{-8}$	341
525	$6.94 \cdot 10^{-10}$	1041	$2.58 \cdot 10^{-8}$	214
503	$6.68 \cdot 10^{-10}$	703	$1.83 \cdot 10^{-8}$	88

### 2. SPS-1500

Atmosphère sèche			Atmosphère humide		
T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)	T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)
605	$5.02 \cdot 10^{-10}$	271813	597	$5.04 \cdot 10^{-10}$	352660
596	$5.00 \cdot 10^{-10}$	246772	575	$5.14 \cdot 10^{-10}$	248972
573	$5.11 \cdot 10^{-10}$	159512	546	$5.27 \cdot 10^{-10}$	156508
548	$5.24 \cdot 10^{-10}$	101903	522	$5.38 \cdot 10^{-10}$	113936
540	$5.25 \cdot 10^{-10}$	82141	493	$5.55 \cdot 10^{-10}$	68264
507	$5.39 \cdot 10^{-10}$	40784	467	$5.71 \cdot 10^{-10}$	41344
476	$5.46 \cdot 10^{-10}$	21280	440	$5.85 \cdot 10^{-10}$	21688
432	$5.62 \cdot 10^{-10}$	6891	411	$8.03 \cdot 10^{-10}$	10549

### 3. SPS-1600

Atmosphère sèche			Atmosphère humide		
T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)	T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	$f$ (Hz)
599	$5.58 \cdot 10^{-10}$	666727	596	$5.45 \cdot 10^{-10}$	950568
571	$5.80 \cdot 10^{-10}$	598976	568	$5.71 \cdot 10^{-10}$	568212
549	$5.94 \cdot 10^{-10}$	353103	550	$5.87 \cdot 10^{-10}$	408215
521	$6.21 \cdot 10^{-10}$	235461	521	$6.15 \cdot 10^{-10}$	224331
500	$6.36 \cdot 10^{-10}$	129094	501	$6.31 \cdot 10^{-10}$	144834
472	$6.56 \cdot 10^{-10}$	80204	472	$6.53 \cdot 10^{-10}$	76262
450	$6.72 \cdot 10^{-10}$	40827	449	$6.71 \cdot 10^{-10}$	42890
423	$6.81 \cdot 10^{-10}$	23898	422	$6.91 \cdot 10^{-10}$	23169
400	$7.64 \cdot 10^{-10}$	11913	399	$6.99 \cdot 10^{-10}$	12585

#### 4. SPS-1700

Atmosphère sèche				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
597	$1.40 \cdot 10^{-9}$	2901850	$1.60 \cdot 10^{-9}$	337433
571	$2.45 \cdot 10^{-9}$	2226570	$1.65 \cdot 10^{-9}$	221409
549	$2.95 \cdot 10^{-9}$	1958128	$1.72 \cdot 10^{-9}$	165092
521	$3.68 \cdot 10^{-9}$	1328098	$1.75 \cdot 10^{-9}$	95696
499	$1.19 \cdot 10^{-8}$	768965	$1.74 \cdot 10^{-9}$	63112
472	$2.45 \cdot 10^{-8}$	393077	$1.79 \cdot 10^{-9}$	34286
450	$6.52 \cdot 10^{-8}$	149191	$1.80 \cdot 10^{-9}$	20124
423	$1.05 \cdot 10^{-7}$	48068	$1.83 \cdot 10^{-9}$	10237
400	$9.68 \cdot 10^{-8}$	19055	$1.85 \cdot 10^{-9}$	5318

Atmosphère humide				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
599	$1.81 \cdot 10^{-9}$	4558680	$1.58 \cdot 10^{-9}$	503509
569	$2.37 \cdot 10^{-9}$	3331040	$1.73 \cdot 10^{-9}$	308563
548	$2.41 \cdot 10^{-9}$	2749023	$1.80 \cdot 10^{-9}$	215204
522	$2.35 \cdot 10^{-9}$	2275374	$1.98 \cdot 10^{-9}$	138562
500	$2.63 \cdot 10^{-9}$	1772331	$2.07 \cdot 10^{-9}$	86862
473	$4.17 \cdot 10^{-9}$	1189502	$2.10 \cdot 10^{-9}$	48635
453	$7.58 \cdot 10^{-9}$	775084	$2.09 \cdot 10^{-9}$	30122
424	$1.35 \cdot 10^{-8}$	431511	$2.11 \cdot 10^{-9}$	14883
401	$1.05 \cdot 10^{-7}$	225978	$2.26 \cdot 10^{-9}$	7982

#### 5. SPS-1850

Atmosphère sèche				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
598	$6.84 \cdot 10^{-10}$	3714899	$7.94 \cdot 10^{-9}$	505513
571	$6.65 \cdot 10^{-10}$	2966248	$8.51 \cdot 10^{-9}$	379458
549	$6.60 \cdot 10^{-10}$	2430790	$9.00 \cdot 10^{-9}$	258453
521	$6.59 \cdot 10^{-10}$	1868797	$9.82 \cdot 10^{-9}$	152632
501	$6.68 \cdot 10^{-10}$	1567756	$1.11 \cdot 10^{-8}$	105646
474	$6.65 \cdot 10^{-10}$	1159959	$1.10 \cdot 10^{-8}$	59337
452	$6.63 \cdot 10^{-10}$	881143	$1.01 \cdot 10^{-8}$	37205
423	$7.08 \cdot 10^{-10}$	560020	$8.79 \cdot 10^{-9}$	18600
401	$7.19 \cdot 10^{-10}$	374067	$7.40 \cdot 10^{-9}$	10657

Atmosphère humide				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
600	$6.97 \cdot 10^{-10}$	4673532	$8.51 \cdot 10^{-9}$	806334
572	$6.87 \cdot 10^{-10}$	3704608	$9.87 \cdot 10^{-9}$	511333
550	$6.82 \cdot 10^{-10}$	3091442	$1.07 \cdot 10^{-8}$	353271
523	$7.20 \cdot 10^{-10}$	2522299	$1.37 \cdot 10^{-8}$	232110
501	$7.04 \cdot 10^{-10}$	2065253	$1.39 \cdot 10^{-8}$	152300
474	$6.66 \cdot 10^{-10}$	1541931	$1.28 \cdot 10^{-8}$	85938
452	$6.61 \cdot 10^{-10}$	1151467	$1.12 \cdot 10^{-8}$	52260
424	$7.01 \cdot 10^{-10}$	741420	$9.22 \cdot 10^{-9}$	27487
401	$8.82 \cdot 10^{-10}$	464144	$8.38 \cdot 10^{-9}$	15352



## 6. SPS-1200T

Atmosphère sèche			Atmosphère humide		
T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
599	$4.13 \cdot 10^{-10}$	206900	598	$4.11 \cdot 10^{-10}$	280036
569	$4.17 \cdot 10^{-10}$	143771	569	$4.15 \cdot 10^{-10}$	201596
549	$4.19 \cdot 10^{-10}$	111779	548	$4.18 \cdot 10^{-10}$	156236
520	$4.24 \cdot 10^{-10}$	76744	520	$4.24 \cdot 10^{-10}$	108488
499	$4.26 \cdot 10^{-10}$	54919	500	$4.26 \cdot 10^{-10}$	81599
472	$4.30 \cdot 10^{-10}$	36821	473	$4.29 \cdot 10^{-10}$	58276
450	$4.33 \cdot 10^{-10}$	26990	450	$4.35 \cdot 10^{-10}$	39853
423	$4.37 \cdot 10^{-10}$	18602	423	$4.42 \cdot 10^{-10}$	27812
400	$4.43 \cdot 10^{-10}$	12071	400	$4.43 \cdot 10^{-10}$	18980

## 7. SPS-1200P

Atmosphère sèche			Atmosphère humide		
T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
598	$5.58 \cdot 10^{-10}$	95333	598	$5.45 \cdot 10^{-10}$	153587
567	$5.80 \cdot 10^{-10}$	72889	569	$5.71 \cdot 10^{-10}$	102356
548	$5.94 \cdot 10^{-10}$	57642	548	$5.87 \cdot 10^{-10}$	80539
523	$6.21 \cdot 10^{-10}$	37731	520	$6.15 \cdot 10^{-10}$	53026
499	$6.36 \cdot 10^{-10}$	27190	499	$6.31 \cdot 10^{-10}$	39601
476	$6.56 \cdot 10^{-10}$	16981	472	$6.53 \cdot 10^{-10}$	25818
451	$6.72 \cdot 10^{-10}$	11597	451	$6.71 \cdot 10^{-10}$	17910
422	$6.81 \cdot 10^{-10}$	7351	421	$6.91 \cdot 10^{-10}$	12771
398	$7.64 \cdot 10^{-10}$	4198	399	$6.99 \cdot 10^{-10}$	8186

## 8. HP-1500

Atmosphère sèche				
T (°C)	Grains		Joints des grains	
	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
769	$4.89 \cdot 10^{-10}$	4547	$2.93 \cdot 10^{-8}$	295
745	$4.81 \cdot 10^{-10}$	3419	$2.67 \cdot 10^{-8}$	231
702	$4.75 \cdot 10^{-10}$	2106	$2.01 \cdot 10^{-8}$	167
667	$4.75 \cdot 10^{-10}$	1315	$2.16 \cdot 10^{-8}$	95
633	$4.76 \cdot 10^{-10}$	783	$1.93 \cdot 10^{-8}$	64
604	$4.76 \cdot 10^{-10}$	589	$1.47 \cdot 10^{-8}$	55

## 9. SPS-1500 (Ca)

Atmosphère sèche			Atmosphère humide		
T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)	T (°C)	$Y_0(F.S^{p-1})$	f (Hz)
598	$4.39 \cdot 10^{-10}$	97056	596	$4.33 \cdot 10^{-10}$	175352
569	$4.48 \cdot 10^{-10}$	65395	569	$4.38 \cdot 10^{-10}$	127394
550	$4.53 \cdot 10^{-10}$	49658	549	$4.50 \cdot 10^{-10}$	94895
520	$4.60 \cdot 10^{-10}$	30317	521	$4.55 \cdot 10^{-10}$	64909
499	$4.57 \cdot 10^{-10}$	21376	499	$4.64 \cdot 10^{-10}$	44617
471	$4.72 \cdot 10^{-10}$	12944	472	$4.74 \cdot 10^{-10}$	27107
449	$5.53 \cdot 10^{-10}$	7062	447	$4.74 \cdot 10^{-10}$	18827
420	$5.41 \cdot 10^{-10}$	3830	422	$4.89 \cdot 10^{-10}$	11019